Über den
Methyloxäthylacetessigester
(γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureester)
und seine Spaltungsprodukte.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
B. von Tetmajer
aus Zürich.

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Johann Hofer.

Tag der Annahme der Dissertation: 16. Dezember 1912.

München 1913.
K. Hofbuchdruckerei Kastner & Callwey.

Über den
Methyloxäthylacetessigester
(γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureester)
und seine Spaltungsprodukte.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
B. von Tetmajer
aus Zürich.

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Johann Hofer.

Tag der Annahme der Dissertation: 16. Dezember 1912.

München 1913.
K. Hofbuchdruckerei Kastner & Callwey.

Dem Andenken meiner unvergeßlichen Eltern

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

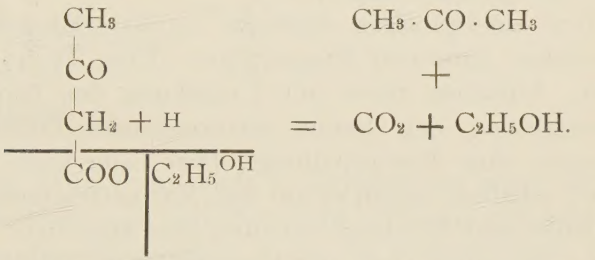
Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Lipp, unter dessen Anleitung diese Arbeit entstand, für das jederzeit erwiesene Wohlwollen und Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546317_0096

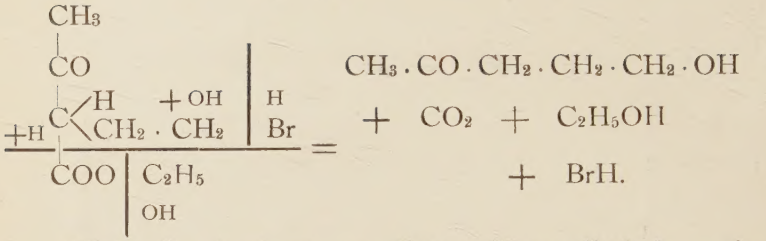
Einleitung.

Unterwirft man den Acetessigester der Einwirkung von Säuren, so wird er nach folgender Gleichung gespalten:



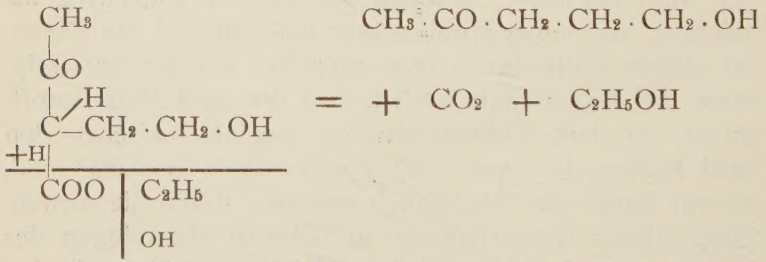
Man hat diese Spaltung als Ketonspaltung bezeichnet, da neben Kohlensäure und Alkohol ein Keton, im obigen Falle das Aceton entsteht. Da der Acetessigester die Eigenschaft besitzt, daß die zwei Wasserstoffatome an dem Kohlenstoffatom, welches zwischen den zwei Karbonylgruppen sitzt, durch Alkyle ersetzbar sind, so war damit die Möglichkeit gegeben, durch die Anwendung dieser Ketonspaltung zu höheren Homologen des Acetons zu gelangen. Dies wurde denn auch durch eine große Anzahl von Versuchen festgestellt.

Bei den Versuchen auf dem Wege der Ketonspaltung auch zu Ketonalkoholen zu gelangen, war es Lipp (B. 22. I. 1196) gelungen, über den Bromäthylacetessigester — einem Kondensationsprodukt aus Natracetessigester und Äthylenbromid — durch Spaltung mit verdünnter Salzsäure den Acetopropylalkohol darzustellen:



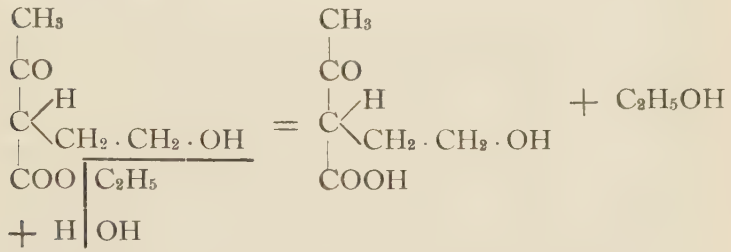
Allein die Ausbeute an diesem Ketonalkohol — sie betrug nur 20% — blieb weit hinter der erwarteten zurück; daher sah man sich gezwungen, anzunehmen, daß bei obiger Reaktion noch andere Reaktionen nebenbei verlaufen müßten, welche die Bildung des Ketonalkohols in den Hintergrund drängten.

Um eine größere Ausbeute an Acetopropylalkohol zu erzielen, unterwarf Bussjäger (Diss. Techn. Hochschule. München 1910) mit Umgehung des Bromäthylacetessigesters, den diesem entsprechenden Oxäthylacetessigester einer Ketonspaltung. Den Ester hatte Bussjäger erhalten, indem er auf den Natracetessigester statt Äthylenbromid Äthylenchlorhydrin einwirken ließ. Bussjäger erwartete bei der Ketonspaltung folgende Reaktion:

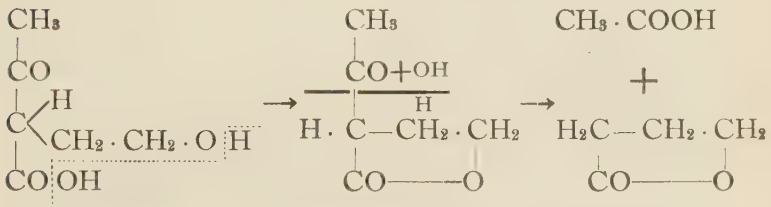


Bussjäger verfuhr dabei so, daß er auf je 30 g des Oxäthylacetessigesters eine verdünnte Säure anwandte, die hergestellt worden war aus 15 g Salzsäure (s = 1,1) und 100 g Wasser, und nun am Rückflußkühler solange erhitzte, bis alle Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte. Schon hier fiel ihm auf, daß nur ein Viertel der theoretisch zu erwartenden Kohlensäure in Freiheit gesetzt wurde. Endlich konnte Bussjäger feststellen, daß statt der er-

warteten Ketonspaltung eine Verseifung stattgefunden hatte, die in ihrem Verlaufe zum Butyrolakton einerseits, zur γ-Oxy-α-acetylbuttersäure, respektive deren Lakton andererseits geführt hatte. Die mäßige Kohlensäureentwicklung deutete zwar auch auf die Bildung eines neutralen Produktes hin, aber es war nicht gelungen, den Acetopropylalkohol nachzuweisen. Es war demnach in der Hauptsache die Reaktion im Sinne folgender Gleichung verlaufen:



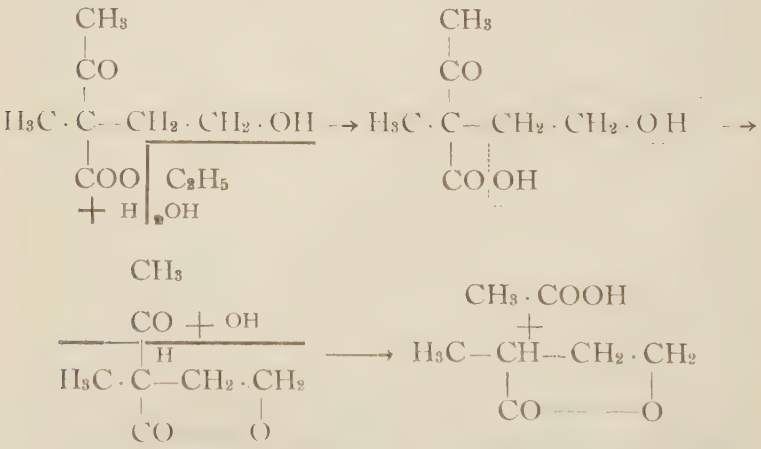
Die primär entstande e Oxysäure ist unter den Versuchsbedingungen natürlich nicht beständig und geht unter Wasserabspaltung sofort in das ihr entsprechende Acetylbutyrolakton über, welches seinerseits durch das Kochen mit verdünnter Salzsäure eine teilweise Spaltung in Essigsäure und Butyrolakton erfahren mußte:



Dieses eigenartige Verhalten des Oxäthylacetessigesters beim Erhitzen mit verdünnten Säuren hat wohl seinen Grund in dem Vorhandensein einer γ-ständigen Hydroxylgruppe, welche die Laktonbildung hervorruft und damit die Ketonbildung zurückdrängt. Damit ist wohl im wesentlichen auch die geringe Ausbeute an Aceto-

propylalkohol bei seiner Darstellung aus dem Bromäthylacetessigester erklärlich, indem eben auch dort teilweise Oxysäure gebildet wird.

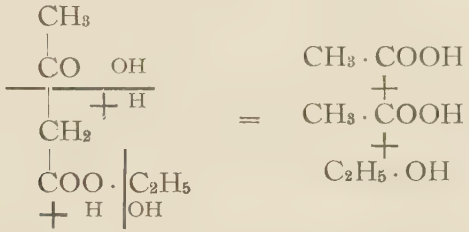
Analog wie der Oxäthylacetessigester verhält sich auch der homologe Methyloxäthylacetessigester. Bussjäger (Diss. Techn. Hochschule. München 1910, Seite 25) fügte zu 30 g dieses Esters 30 g Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,1 und 30 g Wasser und erhitzte während 6 Stunden am Rückflußkühler zum Kochen. Das Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, mit Pottasche übersättigt und das abgeschiedene Öl mit frisch ausgeglühtem Kaliumkarbonat getrocknet. Bussjäger unterwarf das Öl einer Vakuumdestillation und erhielt α-Methylbutyrolakton. Es war also auch hier eine Kohlensäureabspaltung in der erwarteten Menge nicht eingetreten; es hatte sich auch hier primär die Oxysäure, aus dieser das entsprechende Lakton gebildet; daraus entstand dann durch Abspaltung von Essigsäure α-Methylbutyrolakton:



Aus diesen Versuchen folgt, daß Homologe des Acetessigesters, sofern sie eine γ-ständige Hydroxylgruppe besitzen, einer normalen Ketonspaltung mit verdünnten Säuren nicht mehr unterworfen werden können.

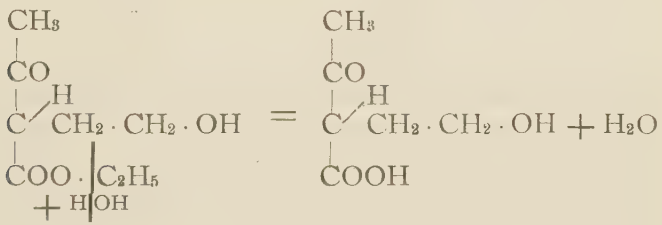
Es bliebe nunmehr zu untersuchen, wie sich derartige Homologe des Acetessigesters bei der Säurespaltung verhalten.

Unterwirft man den Acetessigester der sogenannten Säurespaltung mit konzentrierten Alkalien, so wird einmal der Ester verseift und dann tritt noch eine Spaltung des Moleküls an der Ketogruppe ein:



Auch durch diese Spaltung gelingt es bei den Homologen des Acetessigesters zu Homologen der Essigsäure zu gelangen, indem man im Acetessigester die ersetzbaren Wasserstoffatome durch Alkylreste substituiert.

Bussjäger unterwarf den Oxäthylacetessigester der Spaltung mit ziemlich konzentrierter Natronlauge (ungefähr 6 n) und konnte die Reaktion so leiten, daß lediglich eine Verseifung stattfand unter Bildung der γ-Oxy-α-acetylbuttersäure:

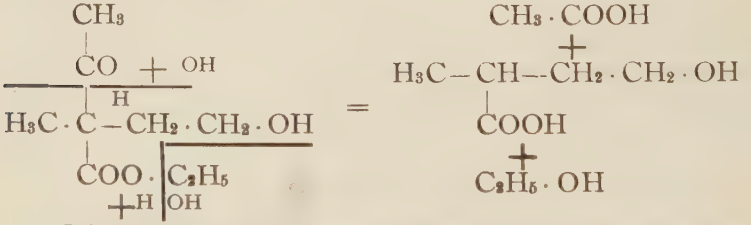


Die Versuche Bussjägers (l. c.), die freie γ-Oxy-α-acetylbuttersäure durch Erhitzen unter Druck zu erhalten und damit durch eine Kohlensäureabspaltung zum Acetopropylalkohol zu gelangen, schlugen auch fehl, da als Hauptprodukt statt des Alkohols stets Butyrolakton auftrat.

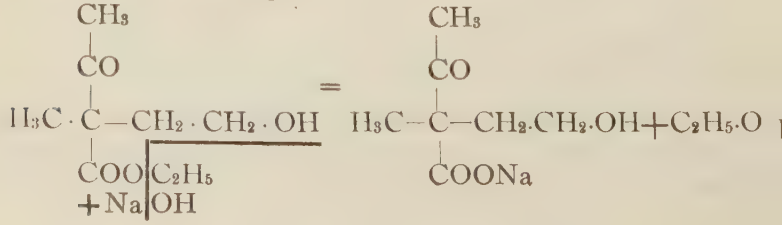
Zweck der vorliegenden Arbeit sollte es sein, den nächst höheren Homologen des Oxäthylacetessigesters, den Methyloxäthylacetessigester oder, wie ich ihn lieber nennen möchte, den γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureester näher zu charakterisieren und sein Verhalten zu Alkalien klarzulegen.

Bereits beim Studium der Eigenschaften dieses Esters stieß ich auf unerwartete Schwierigkeiten, da derselbe nur schwer in eine Bisulfitverbindung eingeht und nur schwer ein Oxim und ein Phenylhydrazon bildet, während das Semikarbazon zwar sehr schön kristallisiert, aber bei den Analysen nicht die erwarteten Stickstoffwerte liefert. Bei dem Oxäthylacetessigester fanden diese Reaktionen ziemlich glatt statt.

Bei der Einwirkung von konzentrierter Natronlauge — das heißt ungefähr 5 n Natronlauge — auf den γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureester, konnte ich eine Säurespaltung feststellen, wie sie analog beim einfachen Acetessigester verläuft:

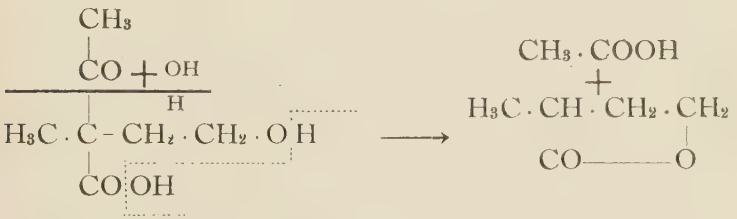


Die erhaltene Oxysäure bildete beim Freimachen aus den Salzen zum Teil sofort das entsprechende Lakton, so daß ich als Produkte isolieren konnte: Methyloxybuttersäure, Methylbutyrolakton und Essigsäure. Diese unerwartete Reaktion äußerte sich schon darin, daß die zur normalen Verseifung



theoretisch notwendige Natronlauge nicht ausreichte, sondern bedeutende Mengen des Esters unverseift blieben, da ja ein Teil der Natronlauge durch die Essigsäure neutralisiert wurde.

Erst als ich zur Verseifung sehr verdünnte Natronlauge benützte und gut kühlte, konnte ich die Verseifung in der in der letzten Gleichung angedeuteten Weise leiten, und gelang es mir, die γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäure und das ihr entsprechende Methylacetylbutyrolakton zu erhalten. Aber mir glückte es nicht aus der freien Säure durch Kohlensäureabspaltung, indem ich sie mit Wasser unter Druck erhitzte, den Methylacetopropylalkohol darzustellen. Der Grund hiefür liegt wieder in der γ-ständigen Hydroxylgruppe, die bewirkt, daß bei höherer Temperatur sich Laktone bilden, während die Acetylgruppe in Form von Essigsäure abgespalten wird:



Experimenteller Teil.

Der Methyloxäthylacetessigester.

(γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureester).

Bei der Darstellung des Methylacetessigesters hielt ich mich in der Hauptsache an die Angaben von Conrad und Limpach (A. 192, 153) und bei jener des Methyloxäthylacetessigesters an diejenigen von Bussjäger (Diss. Techn. Hochschule. München 1910, Seite 7). Der letztere Ester wird erhalten durch die Einwirkung von Äthylenchlorhydrin auf die Natriumverbindung des Methylacetessigesters.

Bevor ich auf die charakteristischen Eigenschaften des γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureesters genauer eingehe, möchte ich die Darstellungsweise des Methylacetessigesters etwas näher beleuchten:

11,4 g metallisches, von Krusten sorgfältig befreites Natrium wurden in 140 g absolutem (zweimal über gebranntem Kalk destillierten) Alkohol gelöst. In die noch warme Lösung trug ich durch das Kühlrohr 65 g Acetessigester und hierauf in kleineren Portionen 73 g frisch destilliertes Jodmethyl ein. Unter starker Erwärmung bis zum Kochen trat heftige Reaktion ein. Es entstand sofort eine Trübung von ausgeschiedenem Jodnatrium. Nachdem ich alles Jodmethyl eingetragen hatte, erhitzte ich, um die Reaktion zu vervollständigen, solange am Wasserbad, bis der Kolbeninhalt neutral reagierte, was nach ca. 2 Stunden eintrat.

Der Alkohol wird nun möglichst vollständig am Ölbad (Temperatur im Öl 105°, im Kolben 90—95°) abdestilliert. Dieses Abdestillieren dauert etwa 8 Stunden, wobei sich viel Jodnatrium abscheidet. Der Kolbeninhalt wird

nach dem Erkalten solange mit destilliertem Wasser versetzt, bis gerade alles Jodnatrium gelöst ist. Hierauf wird im Scheidetrichter die Flüssigkeit mit etwas Wasser versetzt, wodurch eine ölige Ausscheidung erhalten wurde. Nach dem Abheben dieser Ölschicht versetzte ich die wässrige Jodnatriumlösung abermals mit dem erstmals angewandten Volumen Wasser und erhielt wieder eine ölige Ausscheidung, die ebenfalls sorgfältig abgehoben wurde. Die so erhaltenen öligen Produkte wurden vereinigt und mit frisch ausgeglühter Pottasche getrocknet.

Die wässrige Jodnatriumlösung wurde noch zweimal ausgeäthert, die ätherischen Auszüge vereinigt, getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieben ca. 7—8 g eines öligen Rückstandes, der mit der Hauptmenge des Rohpro duktes vereinigt wurde. Gesamtausbeute: 60 g.

Dieses Rohprodukt wurde zur genaueren Reinigung zweimal fraktioniert, wobei der reine Methylacetessigester als farblose, leichtbewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit bei 178—179° unter einem Druck von 718 mm überging. Die Ausbeute betrug 50 g = 69,4% der theoretischen Ausbeute, die 72 g beträgt.

Es seien ferner noch folgende Versuche erwähnt, um die anfänglich schlechte Ausbeute an Methylacetessigester zu verbessern. Sie verliefen aber resultatlos, das heißt die Ausbeute nahm ab, statt zu.

1. Versuch zur Darstellung des Methylacetessigesters unter Druck.

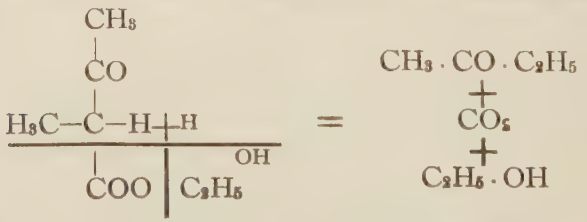
In einer Druckflasche wurden 5,7 g metallisches Natrium in 70 g absolutem Alkohol gelöst. Durch das Kühlrohr fügte ich 32,5 g Acetessigester und hierauf in kleineren Portionen 36,5 g Jodmethyl hinzu. Die Flasche wurde nun verschlossen, $3^1/_2$ Stunden am Wasserbad erhitzt, worauf der Flascheninhalt ganz schwach alkalisch reagierte. Die weitere Behandlung war genau so wie im Hauptversuch beschrieben. Die Ausbeute an Rohprodukt = 16 g. Nach der Destillation erhielt ich 12 g = 33,3% der theoretischen Ausbeute.

2. Versuch zur Herstellung des Methylacetessigesters in Benzollösung.

2 g (theoretisch 1,9 g) metallisches Natrium wurden in Drahtform in 50 g thiophenfreies Benzol eingetragen und dazu 10 g Acetessigester gegeben. Es trat eine starke Erwärmung ein unter Bildung eines flockigen Niederschlages von Natriumacetessigester; unzersetztes Natrium bemerkte ich nicht; die Lösung färbte sich grüngelb. Nach dem Erkalten fügte ich 11,2 g Jodmethyl hinzu, wobei wieder starke Erwärmung eintrat. $1\,^1/_2$ Stunden wurde nun zur Beendigung der Reaktion am Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Jodnatrium abgesaugt und mit Benzol nachgewaschen. Beim Stehen schied sich nochmals Jodnatrium ab, das ebenso entfernt wurde. Die klare Lösung wurde nun am Wasserbad von Benzol befreit und der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen, wobei bei 28 mm Druck und bei 86° der Hauptteil = 4,5 g überging (= 40,6% der theoretischen Ausbeute).

Identifizierung der bei dem ersten Verfahren aus den ätherischen Auszügen gewonnenen Estermengen als Methylacetessigester.

Wie schon erwähnt, wurde die wässrige Jodnatriumlösung nach dem Abheben der Ölschicht mit Äther ausgezogen und dadurch noch ein Produkt erhalten, das Methylacetessigester sein konnte, doch mußte dessen Identität noch nachgewiesen werden. Hiezu benützte ich die von Böcking (A. 204, 17) angegebene Ketonspaltung:



Wenn es also gelang das entstandene Keton als Methyläthylketon nachzuweisen, so war der Beweis geliefert.

10 g Ester aus den ätherischen Auszügen wurden mit 5 g 20prozentiger Schwefelsäure 2 Stunden am Wasserbad erhitzt und hierauf noch 1 Stunde über freier Flamme und nun am absteigenden Kühler destilliert. Zu dem Destillat fügte ich eine konzentrierte wässrige Lösung von 1 g salzsaurem Semikarbazid und hierauf 0,9 g Kaliumacetat, auch in wässriger Lösung. Das sich abscheidende Semikarbazon wurde abfiltriert, am Tonteller abgepreßt und aus heißem Wasser wiederholt umkristallisiert. Ich erhielt ein Semikarbazon vom Schmelzpunkt 141°. Dieses Resultat deckt sich ganz gut mit dem in der Literatur angegebenen (siehe Thiele bei A. v. Bayer. B. 27. II. 1918: Schmelzpunkt des Semikarbazons des Methyläthylketons = 137°).

Von dem verwendeten Ester machte ich auch eine Analyse:

0,1254 g gaben 0,2666 g CO_2 und 0,0925 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_{12}O_3$:	gefunden:
C: 58,33%	57,98%
H: 8,33%	8,11%

Der untersuchte Ester war also reiner Methylacetessigester.

Bei der Darstellung des zweiten Ausgangsmaterials, des Äthylenchlorhydrins, benützte ich in der Hauptsache die Methode von Ladenburg (B. 16. 1407), die Bussjäger (Diss. Techn. Hochschule. München 1910, Seite 6) auch angewendet hat; nur bekam ich hier eine schlechtere Ausbeute, die trotz mehrfacher Versuche 61,3% der Theorie nicht überschritt.

Die Reaktion verläuft in der Hauptsache in folgendem Sinne:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH_2 \cdot OH \end{array} + H\,Cl = \begin{array}{l} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH_2 \cdot Cl \end{array} + H_2O$$

Jeweils 50 g Glykol wurden in einen Fraktionierkolben eingefüllt und am Ölbad (im Öl 148° genau!) erhitzt. Während des Versuches ist die Temperatur möglichst

genau einzuhalten und erst gegen Ende auf 160° zu steigern. Ist die gewünschte Temperatur erreicht, so leitet man in das Glykol einen kontinuierlichen, langsamen Salzsäuregasstrom. Die hiezu erforderliche trockene Salzsäuregasmenge erhält man vorteilhaft durch Eintropfenlassen von konzentrierter Schwefelsäure in konzentrierte Salzsäure und Trocknen des Gasstromes mit konzentrierter Schwefelsäure. In der Vorlage sammelt sich das überdestillierte Chlorhydrin, das aber noch viel Salzsäure enthält. Nach 6—10 Stunden ist die Destillation beendet, und man unterbricht sie. Im Fraktionierkolben blieben immer 1—3 g einer dunkelbraunen, dickflüssigen Masse, zum Teil unzersetztem Glykol.

Das so erhaltene Rohprodukt (86 g) wird in einem $^1/_2$ l-Rundkolben mit dem doppelten Volumen trockenem Äther versetzt und mit fein pulvrisierter Pottasche neutralisiert. Hierauf wird von ausgeschiedenem Chlorkalium abgesaugt und mit trockenem Äther nachgewaschen. Die erhaltene Lösung wird mit noch etwas trockenem Äther versetzt, 2 Stunden stehen gelassen und die entstandenen beiden Schichten getrennt. Die ätherische Lösung des Chlorhydrins wird mit ausgeglühter Pottasche getrocknet, der Äther abdestilliert und das Chlorhydrin fraktioniert. Es bildet eine ölige, neutral reagierende, farblose Flüssigkeit, die bei 129° siedet. Die Ausbeute belief sich auf 38 g = 61,3% der theoretischen Ausbeute, die 64,5 g betrug.

Nachdem ich durch eine Reihe von Darstellungen 275 g Chlorhydrin erhalten hatte, wurde die ganze Masse nochmals fraktioniert. Ich erhielt dabei die Fraktionen:

I. von 0°— 85° = Äther und Alkohol;

II. „ 85°—104°;

III. „ 104°—130°; die letztere gab bei nochmaliger Fraktion bei 125°—126° die Hauptmenge des reinen Chlorhydrins.

Besonders zu erwähnen ist noch die Fraktion II von 85°—104°. Nach mehreren sehr sorgfältig durchgeführten Fraktionierungen erhielt ich eine farblose, leicht-

bewegliche Flüssigkeit, die glatt bei 95—96° überging in einer Menge von 8 g. Diese Flüssigkeit reagierte neutral, besitzt einen an Äther erinnernden Geruch; sie ist leicht löslich in Wasser und kann aus dieser Lösung leicht durch Pottasche ausgesalzen werden (kein Aufbrausen!). Sie gibt mit Ätzkalk erhitzt Chlorreaktion und liefert folgende Analysenresultate:

C	H	Cl
17,64%	8,73%	18,02%
16,73%	8,51%	18,48%

Trotz des glatten Siedepunktes scheint keine einheitliche Substanz vorzuliegen; die erhaltenen Analysenresultate lassen sich mit keiner etwa zu erwartenden Formel vereinigen.

Bei der Kondensation von Äthylenchlorhydrin mit Methylacetessigester hielt ich mich an die Angaben von Bussjäger bei der Herstellung des Oxäthylacetessigesters (Diss. Techn. Hochschule München 1910, Seite 7).

8,59 g von der Oxydschicht sorgfältig befreitem, metallischem Natrium wurden in einer Druckflasche am Rückflußkühler in 90 g absolutem Alkohol gelöst. In kleineren Portionen fügte ich nun 54 g Methylacetessigester hinzu, wobei sich sofort ein fester Körper, die Natriumverbindung des Esters, abschied. Dabei färbte sich die Flüssigkeit grüngelb. Nach einigem Umschütteln und Abkühlen fügte ich, auch in kleineren Portionen, 30 g Chlorhydrin hinzu. Nach dem Erkalten wurde die Druckflasche verschlossen und am Wasserbad so lange erhitzt bis der Inhalt nur noch ganz schwach alkalisch reagierte. Um ein Springen der Flasche zu vermeiden, darf diese nicht direkt auf den Boden des Wasserbades gestellt werden. Nach ca. 6 Stunden war die Reaktion beendet, und nach dem Erkalten reagierte der Flascheninhalt neutral, das heißt die leichte Bläuung des roten Lakmuspapieres verschwand beim Anfeuchten mit Wasser. Neben viel aus-

geschiedenem Kochsalz war in der Flasche eine angenehm riechende, gelbe Flüssigkeit.

Das Chlornatrium wurde nun abgesaugt und mit wenig absolutem Alkohol nachgewaschen, getrocknet und gewogen = 21,5 g (Theorie 21,8 g). Das klare Filtrat wird am Ölbad (104° im Öl) von Alkohol vollständig befreit, hierauf, nach dem Erkalten mit 100 ccm absolutem Äther versetzt und ca. 12 Stunden stehen gelassen. Hierauf wird von etwas ausgeschiedenem Chlornatrium abfiltriert, der Äther abdestilliert und das Produkt 3—4 Tage im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure stehen gelassen, um die letzten Reste von Alkohol und Äther wegzubringen. Die Ausbeute war 38,5 g = 54,6% der Theorie, die 70,5 g betrug.

Der so erhaltene γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureäthylester ist ein gelbliches Öl von angenehmem Geruch; der Ester ist selbst im stärksten mit der Wasserpumpe erreichbaren Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. Über Schwefelsäure ist er etwas flüchtig. Er ist wenig löslich in Wasser, leicht aber in Alkohol und Äther und enthält immer noch Spuren von Natriumchlorid. Analysen lieferten folgende Werte:

E. I. 0,2038 g gaben 0,4298 g CO_2 und 0,1535 g H_2O.
E. II. 0,1300 g „ 0,2760 g „ „ 0,1006 g „

	Berechnet auf $C_9H_{16}O_4$:	gefunden: I.	II.
C:	57,44%	57,51%	57,90%
H:	8,51%	8,93%	8,67%

Natriumbisulfitverbindung des Esters.

Um den oben erhaltenen Ester genauer zu untersuchen, versuchte ich die Bisulfitverbindung darzustellen. Die Reaktion sollte in folgendem Sinne verlaufen:

9,1 g des Esters (theoretisch 9,038 g) wurden mit 5 g einer wässrigen Natriumbisulfitlösung versetzt, die folgendermaßen hergestellt worden war: 149,95 g kristallisierte Soda wurden in 75 g destilliertem Wasser gelöst und in diese Lösung Schwefeldioxydgas bis zur Sättigung eingeleitet. 1 g der so erhaltenen konzentrierten Natriumbisulfitlösung enthält somit 0,45747 g $NaHSO_3$. Beim Hinzufügen konnte kaum eine Temperaturerhöhung wahrgenommen werden. Ich schüttelte $1^1/_2$ Stunden durch, wobei sich ein weißer Körper abschied. Nach 12-stündigem Stehen zog ich mit absolutem Äther aus, filtrierte und trennte die Schichten im Scheidetrichter. Ich hatte so:

1. eine ätherische Lösung,
2. eine wässrige Lösung,
3. einen weißen Körper.

1. Die ätherische Lösung wurde mit frisch ausgeglühter Pottasche getrocknet und der Äther abdestilliert. Es hinterblieben 5,15 g eines öligen Rückstandes, der sich als unveränderter Ester erwies.

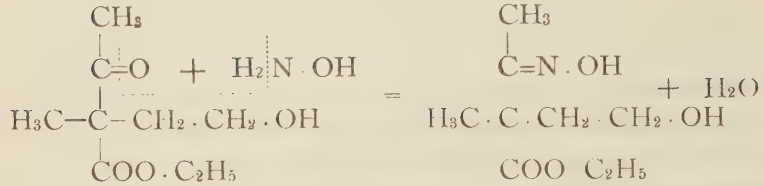
2. Die wässrige Lösung hinterließ nach längerem Stehen im Vakuumexsikkator einen sirupartigen Brei, aus dem mit Alkohol eine Verbindung ausgezogen werden konnte, die frei von Sulfat war, aber kristallisiert nicht erhalten wurde. Diese stellte jedenfalls die Bisulfitverbindung dar, war aber in zu geringer Ausbeute erhalten worden, um eine Analyse ausführen zu können.

3. Der weiße Körper erwies sich als Natriumsulfat mit wenig organischer Substanz.

Die Natriumbisulfitverbindung bildet sich nur schwer, ist in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich aber in Äther. Kristallisiert konnte sie nicht erhalten werden.

Oxim des Esters.

Da der Ester eine Ketoverbindung ist, mußte bei der Einwirkung von Hydroxylamin ein Oxim erwartet werden, gemäß folgender Gleichung:



Die 5 g des γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureesters entsprechende Menge salzsaurem Hydroxylamin - 1,9 g (theoretisch 1,84 g) wurden in der Kälte in wenig absolutem Alkohol gelöst; zu dieser Lösung fügte ich unter guter Kühlung eine Natriumalkoholatlösung, die genau so viel Natrium enthält, um alle Salzsäure herauszunehmen (= 0,62 g metallisches Natrium). Nach einer Stunde saugte ich von dem ausgeschiedenen Kochsalz ab, wusch mit wenig absolutem Alkohol nach und fügte nun unter genauer Temperaturbeobachtung — es erfolgte eine Erhöhung um 1° — die so erhaltene freie Hydroxylaminlösung zu den 5 g Ester und ließ dann im Vakuumexsikkator stehen. Nach mehrtägigem Stehen hinterblieb ein rötliches Öl, welches durch Behandeln mit absolutem Alkohol und Filtrieren von den letzten Spuren Chlornatriums befreit wurde.

Das Öl reagiert neutral; es reduziert Fehlingsche Lösung auch in der Wärme nicht; freies Hydroxylamin war also nicht mehr vorhanden. Das Öl löste sich glatt in Natronlauge und konnte aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder ausgeschieden werden, als ein farbloses Öl. Es ist löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser; die Analysen gaben folgende Resultate:

0,1960 g gaben 0,3866 g CO_2 und 0,1446 g H_2O.
0,1294 g lieferten bei 724 mm und 20° 8,7 ccm N.

Berechnet auf $C_9H_{17}O_4N$:		gefunden:
C:	53,20%	53,77%
H:	8,32%	8,27%
N:	6,89%	7,32%

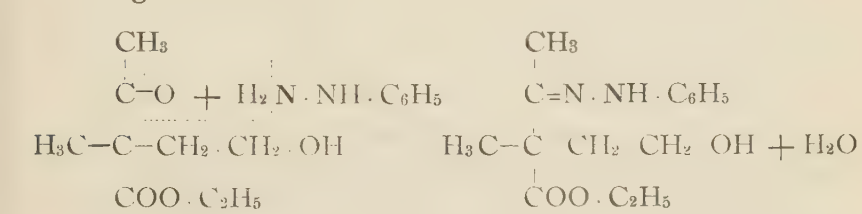
Wenn man bedenkt, daß das erhaltene Oxim nicht durch Umkristallisation gereinigt werden konnte, so stim-

men diese Resultate für das Oxim des γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureesters genügend.

Zur Bildung des Oxims sei noch erwähnt, daß ich auch einen Versuch machte, das Oxim aus wässriger Lösung zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden 2 g des Esters in Wasser suspendiert und mit 0,8 g (theoretisch 0,74 g) salzsaurem Hydroxylamin und 1,2 g Natriumkarbonat, beide in konzentriert-wässriger Lösung, versetzt. Es trat eine Temperaturerhöhung um 6° ein, was ein Zeichen dafür war, daß eine Reaktion stattgefunden hatte. Es schied sich anfangs viel Chlornatrium ab, das immer wieder abfiltriert wurde. So hinterblieb endlich ein Öl; dieses wurde 6 mal in absolutem Alkohol gelöst, und das ungelöst gebliebene Chlornatrium wurde jeweilen abfiltriert. Das Öl, das jedenfalls das Oxim war, konnte aber nicht völlig chlorfrei erhalten werden, weshalb auch von diesem Öl keine Analysen gemacht wurden.

Phenylhydrazon des Esters.

Das Phenylhydrazon war im Sinne folgender Gleichung zu erwarten:



3 g des γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureesters wurden mit 1,8 g frisch destilliertem Phenylhydrazin versetzt, wobei eine Temperaturerhöhung um 9° festgestellt werden konnte. Ich ließ nun im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure stehen. (Eine Probe erhitzte ich am Wasserbad, um die Reaktion eventuell zu vervollständigen, was aber von einem sichtbaren Erfolg nicht begleitet war.) Nach mehreren Tagen erhielt ich ein rötliches Öl, welches mehrere Male mit 2prozentiger Essigsäure und hierauf mit Wasser

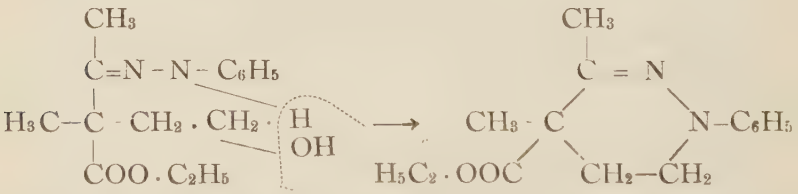
gewaschen wurde. Nach längerem Stehen wurde dieses Öl analysiert:

E. I. 0,1497 g gaben bei 717 mm und 20,0° 15,2 ccm N.
E. II. 0,1578 g „ „ 720 mm „ 20,5° 16,8 ccm N.
E. I. 0,1500 g „ 0,3646 g CO_2 und 0,0988 g H_2O.
E. II. 0,0920 g „ 0,2236 g CO_2 „ 0,0576 g H_2O.

Die so erhaltenen Resultate stimmen mit den berechneten Werten des erwarteten Phenylhydrazons nicht gut überein.

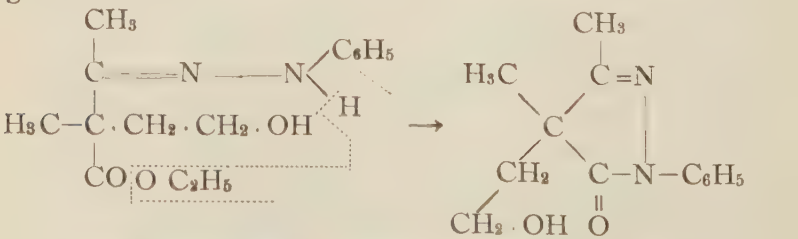
Berechnet auf $C_{15}H_{22}O_3N_2$:		gefunden: I.	II.
C:	64,75%	66,29%	66,28%
H:	7,91%	7,38%	7,02%
N:	10,07%	10,94%	11,49%

Allein eine weitere Reinigung war nicht möglich, und außerdem lag die Vermutung nahe, daß eine intramolekulare Wasserabspaltung stattgefunden habe, etwa im Sinne folgender Gleichung:



Diesem Körper käme die Zusammensetzung $C_{15}H_{20}O_2N_2$: 69,23% C, 7,69% H und 10,77% N zu.

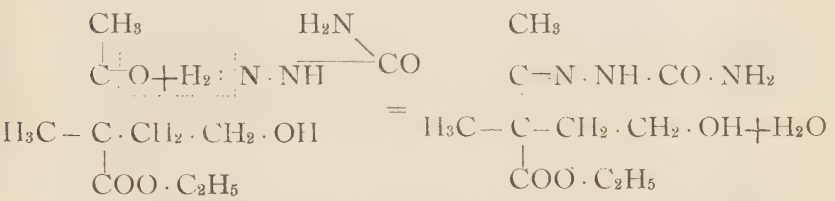
Auch könnte aus einem Teil ein Pyrazolonderivat sich gebildet haben:



von folgender Zusammensetzung: $C_{13}H_{16}O_3N_2$: 62,90% C, 6,45% H und 11,03% N.

Semikarbazon des Esters.

Das Semikarbazon sollte sich nach folgender Gleichung bilden:



Zur Darstellung dieses Körpers wurden drei verschiedene Wege eingeschlagen, die sich im Prinzip folgendermaßen unterscheiden:

A. Zu dem Ester wird eine alkoholische Lösung von freiem Semikarbazid gefügt.

B. Zur alkoholischen Lösung des Esters wird zuerst salzsaures Semikarbazid in konzentriert-wässriger Lösung, dann das zur Neutralisation der Salzsäure erforderliche Kaliumacetat in alkoholischer Lösung hinzugefügt.

C. Zur wässrigen Suspension des Esters wird salzsaures Semikarbazid und hierauf Kaliumacetat, beide in wässriger Lösung gegeben.

Darstellung A.

Ich stellte zuerst eine alkoholische Lösung von freiem Semikarbazid her, indem ich 0.62 g metallisches Natrium (theoretisch 0,61 g) in absolutem Alkohol löste und dazu eine konzentrierte alkoholische Auflösung von 3 g salzsaurem Semikarbazid (theoretisch 2,97 g) fügte. Das sich ausscheidende Chlornatrium wurde nach halbstündigem Stehen abfiltriert und mit wenig absolutem Alkohol nachgewaschen.

Zu der so erhaltenen alkoholischen Lösung von freiem Semikarbazid fügte ich nun 5 g von dem γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureester. Eine wahrnehmbare Temperaturerhöhung trat dabei nicht auf.

Nach mehrtägigem Stehen im Vakuumexsikkator und mehrmaligem Abfiltrieren von ausgeschiedenem Chlornatrium restierte ein Sirup, der trotz mehrfacher Behandlung mit Alkohol nicht kristallisiert erhalten werden konnte. Ich behandelte nun den Sirup mit Äther, indem ich ihn 3 mal damit ausschüttelte. Ich erhielt so eine ätherische Lösung und einen in Äther unlöslichen Körper.

1. Aus der ätherischen Lösung blieb nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wieder ein Sirup. Als ich diesen dann wieder mit Äther behandelte, blieb ein Teil ungelöst; dieser wurde abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert; der so erhaltene Körper schmolz bei 183°, erstarrte wieder, um dann bei 233° abermals unter schwacher Gasentwicklung und schwacher Bräunung zu schmelzen. Aus der Ätherlösung hinterblieb wieder eine sirupartige, ölige Masse, die nun mit Wasser behandelt wurde; dabei blieb ein weißer Körper ungelöst, der abfiltriert und getrocknet bei 193° schmolz. Beim Behandeln dieses Körpers mit Alkohol blieb wieder ein Teil ungelöst. Wegen Materialmangels konnten weitere Untersuchungen nicht durchgeführt werden.

2. Der in Äther unlösliche Körper wurde zuerst durch Behandeln mit Alkohol von etwas Chlornatrium befreit. Der Rückstand aus der alkoholischen Lösung blieb sirupartig, worauf ich ihn mit Wasser behandelte, in dem sich ein Teil löste. Der unlösliche Teil, ein weißer Körper, ist schwerlöslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Wasser, schmilzt bei 193° unter Braunfärbung und geringer Gasentwicklung und kristallisiert aus Alkohol in sechsseitigen Blättchen.

Die wässrige Lösung hinterließ nach dem Verdunsten eine weiße kristallinische Masse, die beim Behandeln mit wenig Wasser einen Körper lieferte, der schwerlöslich ist in Alkohol und fast unlöslich ist in Äther, löslich dagegen in Wasser. Er kristallisiert in Blättchen, schmilzt erst bei 183° und nach dem Erstarren bei 258° unter mäßiger

Braunfärbung und Gasentwicklung. Von diesem Körper machte ich eine Stickstoffbestimmung:

0,0741 g gaben bei 729 mm und 23° 17,7 ccm N.

Berechnet auf $C_{10}H_{19}O_4N_3$:	gefunden:
N: 17,06%	25,66%

Wegen Materialmangels konnte dieser Körper nicht weiter untersucht werden.

Darstellung B.

5 g des γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureesters wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 2,65 g (theoretisch 2,65 g) salzsaurem Semikarbazid versetzt und dann noch die zur Neutralisation der Salzsäure erforderliche Menge (= 2,62 g) Kaliumacetat in konzentriert-alkoholischer Lösung hinzugefügt. Es wurde eine Temperaturerhöhung um 17° festgestellt; die Masse reagierte sauer; es schied sich sofort ein weißer Körper ab. Ich ließ nun 20 Tage im Exsikkator stehen über Schwefelsäure bis beinahe alle Flüssigkeit verdunstet war. Nun behandelte ich den Brei zuerst mit Äther, dann mit Alkohol; der unlösliche Rückstand war Chlorkalium.

Die ätherische Lösung hinterließ eine Kristallmasse, die mit etwas unverändertem Ester durchsetzt war. Nachdem letzterer durch Extrahieren mit kaltem Äther entfernt worden war, vereinigte ich den Rückstand mit dem aus der alkoholischen Lösung.

Die alkoholische Lösung hinterließ auch einen Kristallbrei. Nachdem dieser mit dem oben erwähnten Rückstand vereinigt worden war, wurde die ganze Masse während 1 1/2 Stunden am Rückflußkühler und Wasserbad mit Äther gekocht; hierauf wurde filtriert. Der Äther hinterließ aber nach dem Verdunsten nur Spuren eines weißen Körpers. Nun wurde der Rückstand 2 mal je eine Viertelstunde mit Alkohol am Rückflußkühler gekocht, wobei fast alles in Lösung ging. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieben kleine blätterige Kristalle zurück,

die bei 259—262° schmolzen unter schwacher Gasentwicklung und Bräunung. Die Ausbeute betrug 0,5 g. Der Körper ist sehr schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol. Die Stickstoffbestimmungen ergaben folgende Resultate:

E. I. 0,1712 g gaben bei 715,0 mm und 21,0° 43,10 ccm N.
E. II. 0,1408 g „ „ 715,5 mm „ 21,5° 35,55 ccm N.

Berechnet für:	gefunden:	
$C_{10}H_{19}O_4N_3$	I.	II.
N: 17,06%	26,92%	26,88%

Darstellung C.

3 g des γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureesters wurden in Wasser suspendiert und mit einer kalten, konzentrierten, wässrigen Lösung von 1,2 g salzsaurem Semikarbazid und darauf mit einer ebensolchen von 1,7 g Kaliumacetat versetzt. Beim Schütteln trat eine Temperaturerhöhung um 10° ein; es war also eine Reaktion eingetreten. Nach einstündigem Stehen, wobei ich öfters gut durchschüttelte, befreite ich die Flüssigkeit von den wenigen suspendierten Öltröpfchen (= unveränderter Ester), indem ich durch ein nasses, glattes Filter filtrierte, und ließ nun 2 Tage über Schwefelsäure stehen. Während dieser Zeit hatten sich stark glänzende, prismatische Kristalle abgeschieden, die abgesaugt und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion im Filtrat mit Wasser gewaschen wurden. Ich ließ hierauf die Kristalle bis zur eingetretenen Gewichtskonstanz im Vakuumexsikkator stehen.

Der so erhaltene, vollkommen einheitliche und gut ausgebildete Kristalle darstellende Körper ist sehr schwer löslich in Äther und Chloroform, schwerlöslich in kaltem Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, löslich dagegen in heißem Alkohol und heißem Wasser. Aus letzterer Lösung kristallisiert er in langen, farblosen Nadeln. In der wässrigen Lösung erzeugt Silbernitratlösung eine Fällung, die sich aber in Salpetersäure unter schwacher Opaleszenz löst. Fehlingsche Lösung wird durch die wässrige Semikarbazonlösung auch beim Kochen nicht reduziert. Fer-

ner zeigt der oben erhaltene Körper ein ganz charakteristisches Verhalten bei der Schmelzpunktsbestimmung.

Ein erstes Schmelzen tritt bei 187° ein, das jedoch nicht durch die ganze Masse hindurch geht, da sie sofort wieder erstarrt und kristallinisch wird. Bei 260° tritt dann erst vollständiges Schmelzen ein zu einer rötlichen Flüssigkeit. Dabei findet teilweise Zersetzung statt (= Gasentwicklung, Sublimation, Braun- bis Rotfärbung). Betrachtet man das Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen unter dem Mikroskop, so zeigen sich in dem wieder erstarrten Schmelzfluß kleine, charakteristische, wasserklare Kristalle mit wohlausgebildeten Flächen und Kanten. Diese Kriställchen schmelzen erst wieder bei 260°. Dieser Körper gibt vakuumtrocken folgende Analysenresultate:

0,1592 g gaben bei 720 mm und 20° 37,3 ccm N.

0,1210 g „ 0,2092 g CO_2 und 0,0758 g H_2O.

Berechnet auf das normal zu erwartende Semikarbazon:

$C_{10}H_{19}O_4N_3$:	gefunden:
C: 48,58%	47,14%
H: 7,69%	7,02%
N: 17,06%	25,36%

Der γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureester gibt mit Semikarbazid einen stickstoffhaltigen Körper, der aber nicht so zusammengesetzt ist, wie man hätte erwarten sollen. Da die Ausbeute an diesem „Semikarbazon" immer nur eine geringe war, konnte die Konstitution desselben nicht festgestellt werden. Erwähnt seien noch folgende Versuche:

Bei dem Versuch, den Ester mit der doppelten Menge salzsauren Semikarbazids in Reaktion zu bringen, wurde nur eine ganz unbedeutende Kristallisation erhalten; diese Kristalle schmolzen bei 248° unter sehr lebhafter Gasentwicklung und Braunfärbung. Wahrscheinlich ist dieser Körper identisch mit dem von Scheller (Diss. Techn. Hochschule, München 1907, Seite 25) angegebenen stickstoffreichen Körper.

Ein zweiter Versuch sollte klarlegen, ob nicht etwa die oben als „Semikarbazon" bezeichnete Kristallisation von Methylacetessigester herrühre, der dem oben verwendeten γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureester eventuell beigemengt gewesen wäre. Zu diesem Zwecke wurden 5 g Methylacetessigester in wässriger Lösung zusammengebracht mit 3,8 g salzsaurem Semikarbazid und 3,4 g Kaliumacetat. Es trat eine Temperaturerhöhung um 8° ein. In kurzer Zeit schied sich in reichlicher Menge ein kristallinischer weißer Körper ab. Dieser wurde abfiltriert und getrocknet. Er schmolz glatt bei 138° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit. Das Semikarbazon des Methylacetessigesters ist schwer löslich in Äther, Alkohol und kaltem Wasser; leicht löslich aber in heißem Wasser.

Somit war bewiesen, daß das „Semikarbazon" des γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureesters in keiner Beziehung stand zu dem Semikarbazon des Methylacetessigesters.

Endlich sei noch eine Reaktion des γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureesters erwähnt: Bereits Bussjäger gibt über seinen Oxäthylacetessigester an, daß Bromwasser bei einigem Stehen entfärbt wird (a. a. O.). Beim Hinzufügen einer Auflösung von Brom in Chloroform zu einer solchen des γ-Oxy-α-acethylmethylbuttersäureesters trat sofort eine Entfärbung ein; ja, es konnte festgestellt werden, daß ziemliche Mengen Bromlösung entfärbt wurden.

Das Verhalten des γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureesters zu konzentrierten Alkalien.

Die Versuche von Bussjäger (Diss. Techn. Hochschule. München 1910) den γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureester mit verdünnten Säuren zu spalten und so zu dem Methylacetopropylalkohol zu gelangen, waren insofern fehlgeschlagen, als die Ausbeute eine sehr geringe blieb und es nur gelungen war, diesen Alkohol eben nachzuweisen.

Ich setzte nun die Versuche diesen Ester zu verseifen in der Weise fort, daß ich ihn der Einwirkung von konzentrierter Natronlauge unterwarf, und beabsichtigte dabei, so zu der γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäure zu gelangen.

Zu diesem Zwecke ließ ich zu 50 g des Esters langsam eine ungefähr 5 n Natronlauge fließen, die erhalten worden war durch Eintragen von 6,18 g metallischem Natrium (theoretisch 6,118 g) in das sechsfache Gewicht Wasser. Bei dieser Verseifung trat eine bedeutende Temperaturerhöhung ein, die aber durch Kühlen mit Wasser unter 43° erhalten wurde. Ich schüttelte nun gut durch und ließ über Nacht stehen, um die Reaktion zu vervollständigen. Es hatte sich während dessen fast immer (es kommt auf die Konzentration der angewandten Natronlauge an) 2—5 g Natriumbikarbonat ausgeschieden. Ich bemerkte ferner, daß während dieser Zeit die Farbe der Flüssigkeit von rot in hellgelb umgeschlagen war. Eine gewisse Menge Öl hatte sich über der wässrigen Flüssigkeit angesammelt, das sorgfältig abgehoben wurde. Die alkalische Lösung wurde hierauf 2 mal ausgeäthert und dann so lange verdünnte Schwefelsäure von spezifischem Gewicht 1,125 hinzugefügt bis die Lösung auf Congopapier deutlich sauer reagierte. Bei diesem Ansäuern bemerkte

ich sowohl eine mäßige Kohlensäureentwicklung, als auch ein Aufhellen der Farbe der Lösung. Ferner schied sich viel Natriumsulfat ab, das jeweils abfiltriert wurde.

Ich verfuhr nun zur Gewinnung der Verseifungsprodukte gewöhnlich so, daß ich zuerst 2—3 mal mit Äther auszog, hierauf noch ca. 1 ccm von der oben verwandten Schwefelsäure hinzufügte und dann je 4 mal mit Äther und Essigester auszog. (Es zeigte sich, daß beim Ausschütteln mit Essigester eine vollständigere Extraktion erfolgte, aber beim langsamen Verdunsten des Essigesters die Laktonbildung begünstigt wurde, während beim Ausäthern die Gesamtausbeute etwas sank, dafür aber relativ mehr Säure erhalten wurde.) Das Extrahieren mit Essigester setzte ich so lange fort, bis dieser nichts mehr herausnahm, die wässrige Lösung aber auf Congopapier stark sauer reagierte. Zuletzt blieb dann eine wässrige Glaubersalzlösung. Ich hatte somit folgende Spaltungsprodukte isoliert:

1. das unveränderte Öl;
2. Ätherauszug aus der alkalischen Lösung;
3. Ätherauszug aus der angesäuerten Lösung;
4. Essigesterauszug aus der angesäuerten Lösung;
5. Glaubersalzlösung.

Von diesen einzelnen Teilen hatten sich die unter 1. und 2. angeführten als identisch erwiesen; sie wurden vereinigt (= 16,7 g) und unter der Bezeichnung „abgeschiedenes Öl" weiter verarbeitet. Ebenso erwiesen sich die Auszüge 3. und 4. als gleichartig; auch sie wurden vereinigt und, nachdem das Lösungsmittel verdunstet war — es blieben 33 g = 77,55% der Theorie zurück —, unter der Bezeichnung „Säure-Lakton-Gemisch" weiter untersucht.

Ich hatte also folgende Spaltungsprodukte zu identifizieren:

A. das abgeschiedene Öl;
B. das Säure-Lakton-Gemisch;
C. die Glaubersalzlösung.

A. Das abgeschiedene Oel.

Es hinterblieben 16,7 g eines in Wasser unlöslichen, neutral reagierenden Öles, das löslich ist in Äther, keine anorganische Substanz enthält und beim Behandeln mit Natronlauge verschwindet; sein Geruch ist ähnlich dem des γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureesters. Dieses Öl wurde nun zunächst in Äther gelöst, 2 mal mit je 2 ccm Wasser gewaschen, dann mit frisch ausgeglühter Pottasche getrocknet, der Äther in der Hauptsache abdestilliert und der Rest im Vakuumexsikkator verdunsten gelassen, wobei aber Gewichtskonstanz nicht eintrat, da das Öl sich im Vakuum über Schwefelsäure als flüchtig erwies. Die schön hellgelb gefärbte Flüssigkeit gab bei der Analyse folgende Resultate:

E. I. 0,1009 g gaben 0,2078 g CO_2 und 0,0714 g H_2O.
E. II. 0,1588 g „ 0,3262 g CO_2 „ 0,1080 g H_2O.

Berechnet auf:		gefunden:	
	$C_9H_{16}O_4$	I.	II.
C:	57,44%	56,17%	56,02%
H:	8,51%	7,93%	7,62%

Da durch diese Analysen nicht einwandfrei festgestellt wurde, daß hier nur unveränderter γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureester vorliegt, so versuchte ich die Darstellung eines Semikarbazons.

Zu diesem Zwecke wurden 3 g des Öles in Wasser suspendiert und dazu eine kalte, konzentrierte, wässrige Lösung von 1,2 g salzsaurem Semikarbazid und eine ebensolche von 1,7 g Kaliumacetat gegeben und gut geschüttelt. Nach 2 Stunden wurde das unverändert gebliebene Öl sorgfältig aufgehoben und die wässrige Lösung im Vakuumexsikkator stehen gelassen. Nach einigem Stehen hatten sich stark glänzende, einheitliche Kristalle abgeschieden. Diese wurden abfiltriert, bis zum Verschwinden der Chlorreaktion im Filtrat mit Wasser ausgewaschen und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Eine Schmelzpunktsbestim

mung ergab folgendes Resultat: Die Kristalle schmolzen bei 187°, aber nicht ganz; die Masse erstarrte wieder, um dann bei 260° zu einer roten Flüssigkeit wieder zu schmelzen, wobei aber teilweise Zersetzung eintrat. Nach dem Erstarren der wieder erkalteten Masse konnten unter dem Mikroskop Kristalle wahrgenommen werden mit schön ausgebildeten Flächen und Kanten; diese schmolzen erst wieder bei 260°. Die Kristalle wurden nun am Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz getrocknet:

0,1512 g verloren 0,0048 g = 3,17 %.

Eine Stickstoffbestimmung dieser getrockneten Kristalle ergab:

E. I. 0,1464 g gaben bei 708,5 mm und 22,0° 37,2 ccm N.
E. II. 0,2404 g „ „ 712,5 mm „ 20,5° 60,6 ccm N.

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen auf die getrockneten Kristalle umgerechnet ergaben:

0,2016 g gaben 0,3512 g CO_2 und 0,1164 g H_2O.

Berechnet auf:		gefunden:	
$C_{10}H_{19}O_4N_3$		I.	II.
C:	48,58 %	—	47,51 %
H:	7,69 %	—	6,47 %
N:	17,06 %	26,76 %	26,95 %

Durch diese Zahlen sowohl, als durch das charakteristische Verhalten des Körpers bei der Schmelzpunktsbestimmung ist wohl unzweifelhaft festgestellt, daß das „abgeschiedene Öl" nur unverseifter γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureester war. Um jeden Zweifel hierüber zu zerstreuen, habe ich das „abgeschiedene Öl" sowohl der Verseifung mit konzentrierter Natronlauge, als auch mit verdünnter unterworfen. Da ich, namentlich im letzteren Falle, die gleichen Produkte erhielt, wie wenn ich den γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureester selbst mit verdünnter Natronlauge behandelte, so war damit endgültig der Beweis für obige Behauptung erbracht. Auf die Produkte der letzteren Verseifung will ich an dieser Stelle nicht näher eingehen, um der Verseifung mit verdünnter Natronlauge nicht vorzugreifen.

B. Das Säure-Lakton-Gemisch.

Die Trennung des Laktons von der Säure beruht darauf, daß in der Kälte die Säure durch kohlensaure Salze neutralisiert wird, während das Lakton durch diese nicht angegriffen wird. Ich vermutete in dem Gemisch die γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäure, respektive ihr Lakton, das Acetylmethylbutyrolakton und versuchte nun zunächst die Trennung mit kohlensaurem Kalk durchzuführen.

Ich löste hiezu einen Teil des obigen Gemisches in Wasser und trug in der Kälte chemisch reinen, kohlensauren Kalk ein. Unter Aufbrausen wurde ein Teil desselben gelöst; ich erwärmte nun, um die Reaktion zu vervollständigen, am Wasserbad auf ca. 40°—50° filtrierte, wusch mit wenig Wasser nach und ätherte die klare Lösung dreimal aus. Analog verfuhr ich, indem ich Baryumkarbonat und Magnesiumoxyd verwendete als Neutralisationsmittel. Alle so erhaltenen ätherischen Auszüge wurden vereinigt und das Lösungsmittel verdunsten gelassen. Ein anderes Mal versetzte ich das „Säure-Lakton-Gemisch" mit einer konzentrierten wässrigen Pottaschelösung und erhielt auch hier wieder einen ätherischen Auszug des Laktons, während die Säure in Form ihres wasserlöslichen Kaliumsalzes gelöst blieb.

Nachdem nun alle die verschiedenen ätherischen Auszüge vereinigt waren und der Äther verdunstet war, erhielt ich ziemlich reines Lakton, das nun genauer untersucht wurde. Das Produkt stellte ein schwach sauer reagierendes, leichtbewegliches, gelbliches Öl dar, leicht löslich in Äther und noch etwas leichter in Essigester. Bei kurzer Berührung mit Wasser ist es auch in diesem löslich; diese Lösung reagiert, indem das Lakton teilweise zur Säure aufgespalten wird, ziemlich stark sauer. Um einen Einblick zu erhalten in die Zusammensetzung dieses Laktons wurde es analysiert. Über Schwefelsäure im Exsikkator konnte keine Gewichtskonstanz erzielt werden, da das Lakton etwas flüchtig ist. Wasser war in ihm nicht mehr enthalten, da ein eingebrachtes Körnchen ausgeglüh

ter Pottasche auch nach längerer Zeit kein Anzeichen des Zerfließens zeigte:

E. I. 0,3154 g gaben 0,6857 g CO_2 und 0,2297 g H_2O.
E. II. 0,1171 g „ 0,2554 g CO_2 „ 0,0864 g H_2O.

Berechnet auf:	Berechnet auf:	gefunden:	
$C_7H_{10}O_3$	$C_5H_8O_2$	I.	II.
C: 59,15%	60,00%	59,29%	59,48%
H: 7,04%	8,00%	8,16%	8,29%

Da dieses Resultat im Zweifel ließ, ob das Acetylmethylbutyrolakton $C_7H_{10}O_3$ oder das Methylbutyrolakton $C_5H_8O_2$ in Wirklichkeit vorliegt, wurde eine Neutralisationszahl mit $^n/_2$ Natronlauge bestimmt; diese Bestimmung wurde wie folgt durchgeführt: Ungefähr ein halbes Gramm des Laktons wurde mit ganz wenig Wasser und einem Tropfen Phenolphtalein versetzt; hierauf wurde mit genau $^n/_2$ Natronlauge titriert bis eben Rotfärbung eintrat. Nun erhitzte ich die verkorkte Flasche am Wasserbad bis wieder Entfärbung eingetreten war, worauf wieder mit $^n/_2$ Natronlauge auf rot titriert wurde. Dies wiederholte ich so oft, bis auch bei längerem Erhitzen am Wasserbad die Rotfärbung nicht verschwand.

E. 0,6550 g

verbraucht: 10,96 ccm $^n/_2$ NaOH, umgerechnet auf 1,0 g Einwage wurden

verbraucht 16,73 ccm $^n/_2$ NaOH = 334,6 mg NaOH.

1,0 g Acetylmethylbutyrolakton verbraucht 281,7 mg NaOH.

1,0 g Methylbutyrolakton verbraucht 400,0 mg NaOH.

Aus diesen Werten konnte ich entnehmen, daß wahrscheinlich ein Gemisch beider Laktone vorlag, und zwar zu Gunsten des Methylbutyrolaktons. Nun beschloß ich ein Baryumsalz herzustellen, das jeden Zweifel über die Zusammensetzung des Laktons beseitigen sollte. 1,0888 g des Laktons wurden bei ca. 50° mit einer warmen Lösung von Baryumhydroxyd versetzt; dabei trat eine Rotfärbung ein. Als nach dem Stehen über Nacht eine schwache alkalische Reaktion erhalten blieb, wurde, um überschüssi-

ges Baryumhydroxyd zu entfernen, Kohlensäure eingeleitet, kurz erwärmt und filtriert. Die wässrige Salzlösung wurde im Vakuumexsikkator so lange stehen gelassen, bis alles Wasser verdunstet und Gewichtskonstanz eingetreten war.

Das so erhaltene Baryumsalz der α-Methyloxybuttersäure (Fichter, B. 29. II. 1193; Marburg, A. 294, 111) ist leicht löslich in Wasser, sehr hygroskopisch und enthält ein Molekül Kristallwasser. Beim Erhitzen über 110° tritt Zersetzung ein; beim Veraschen bläht es sich stark auf. Die durchgeführten Baryumbestimmungen lieferten folgende Werte:

E. I. 0,3118 g gaben 0,1584 g $BaCC_3$
E. II. 0,1442 g „ 0,0744 g $BaCC_3$

Berechnet auf:	gefunden:	
$(C_5H_9O_3)_2Ba + 1$ aq.	I.	II.
Ba: 35,22%	35,36%	35,91%

Eine Wasserbestimmung durch Trocknen des Salzes im Toluolbad bei 102°bis zur Gewichtskonstanz ergab:

E. 0,0594 g verloren 0,0032 g = 5,38%.

Berechnet auf $(C_5H_9O_3)_2Ba + 1\ H_2O$:	gefunden:
H_2O: 4,62%	5,38%

Wenn man in Betracht zieht, daß das Salz trotz seiner großen Gier Wasser aus der Luft anzuziehen, umgefüllt werden mußte, und daß es längere Zeit nur mit einem Korkstopsen verschlossen war, kann die oben angeführte Wasserbestimmung genügen; auch war die Einwage wegen Materialmangels zu klein.

Dieses Baryumsalz ließ nun mit Sicherheit annehmen, daß das hier verwendete Lakton in der Hauptsache α-Methylbutyrolakton war, dem nur wenig Acetylmethylbutyrolakton beigemengt war. Der Rest dieses Laktons wurde nun einer Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Der Hauptteil ging dabei bei 78—81° über bei einem Druck von 13 mm Quecksilbersäule. Der Verlauf, der nur gering war, reagierte sauer — offenbar durch etwas

Essigsäure, die gebildet wurde durch Abspaltung der Acetylgruppe bei Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren — während der Hauptteil, nun reines α-Methylbutyrolakton $C_5H_8O_2$, neutral reagierte. Mit Wasser zusammengebracht reagiert es sauer und ist in Wasser erst nach einigem Schütteln löslich. Es gibt folgende Analysenresultate:

E. I. 0,0896 g gaben 0,1948 g CO_2 und 0,0668 g H_2O.
E. II. 0,1646 g „ 0,3602 g CO_2 „ 0,1230 g H_2O.

Berechnet auf $C_5H_8O_2$:		gefunden: I.	II.
C:	60,00%	59,30%	59,68%
H:	8,00%	8,36%	8,38%

Ferner wurde von diesem destillierten Lakton eine Neutralisationszahl bestimmt:

E. 0,3302 g.

Verbraucht wurden 6,1 ccm $^n/_2$ NaOH; umgerechnet auf 1,0 g Einwage wurden verbraucht 18,51 ccm $^n/_2$ NaOH = 370,2 mg NaOH.

Berechnet: 1,0 g Methylbutyrolakton verbraucht 400,0 mg NaOH.

Durch diese Untersuchungen ist festgestellt worden, daß das aus dem „Säure-Lakton-Gemisch" isolierte Lakton ein Gemenge von α-Methylbutyrolakton und Acetylmethylbutyrolakton darstellt, indem das erstere bedeutend überwiegt. Durch die Vakuumdestillation wird die Acetylgruppe im letzteren abgespalten unter Bildung von Essigsäure, die in den Vorlauf geht, während im Hauptteil das reine α-Methylbutyrolakton sich befindet. Im Destillationskolben blieb eine dunkle, harzähnliche Masse zurück, die noch auf anderweitige Zersetzungen schließen läßt. Um das Lakton genauer zu untersuchen, unterwarf ich eine größere Menge desselben einer Vakuumdestillation und erhielt wieder reines α-Methylbutyrolakton, das bei einem Druck von 62 mm Quecksilbersäule bei 125° überging. Die ermittelte Neutralisationszahl stimmte mit der früheren ziemlich überein.

E. 0,3668 g verbrauchten 6.7 ccm n/2 NaOH; umgerechnet auf 1,0 g Einwage wurden verbraucht 18,27 ccm n/2 NaOH = 365,4 mg NaOH.

Das α-Methylbutyrolakton wurde zum erstenmal von Hjelt (B. 16. II. 2624) dargestellt durch Reduktion von Brenzweinsäurechlorid mit Natriumamalgam und Eisessig. Er erhielt dabei eine bei 203 -205° siedende, klare, ölige Flüssigkeit, aber nur in sehr geringer Ausbeute.

Fichter (B. 29. II. 1193) erhielt später dasselbe Lakton in etwas besserer Ausbeute (18%) durch Reduktion des Breuzweinsäureanhydrids. Der Siedepunkt betrug 202—203°.

Marburg (A. 294, 110) ist es gelungen, das α-Methylbutyrolakton zu gewinnen durch trockene Destillation von α-Methylbutyrolaktonkarbonsäure, welche dabei fast quantitativ obiges Lakton liefert. Der Siedepunkt des so dargestellten Laktons liegt bei 750 mm Druck bei 201°.

Bently, Hawork und Perkin jr. (Ch.-Z. 1896, 806) haben α-Methylbutyrolakton erhalten, indem sie γ-Phenoxäthyl-α-methylessigsäure mit wässrigem Bromwasserstoff behandelten und die erhaltene Bromverbindung mit Sodalösung kochten.

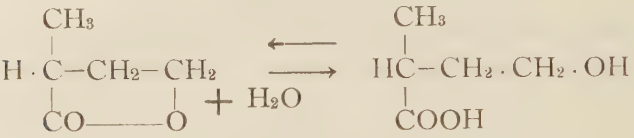
Blanc (Ch.-Z. 1905, 755) stellte ein Hydrazinderivat des α-Methylbutyrolaktons dar (F. 61°).

Endlich hat Bussjäger (Diss. Techn. Hochschule, München 1910, Seite 25) α-Methylbutyrolakton erhalten durch Erhitzen des Methyloxäthylacetessigesters mit verdünnter Salzsäure.

Am besten stellt man das α-Methylbutyrolakton in der oben erwähnten Weise aus dem Oxäthylmethylacetessigester mittels konzentrierter Natronlauge her.

Das reine α-Methylbutyrolakton $C_5H_8O_2$ bildet eine wasserklare, leichtbewegliche Flüssigkeit von angenehmem, an ein Keton erinnernden Geruch; es reagiert vollkommen neutral; in Berührung mit Wasser aber stark sauer. Es läßt sich auch unter normalem Druck destillieren und siedet dann bei 70 mm Quecksilbersäule

bei 195°. Es ist leicht löslich in Äther und Essigester, etwas schwerer in Wasser, wobei aber eine teilweise Aufspaltung zur α-Methyl-γ-oxybuttersäure stattfindet.



Oxydation dieses Laktons.

1 g des Laktons wurde in etwas Natronlauge gelöst und dann langsam mit der Oxydationsflüssigkeit versetzt. Diese bestand aus 2,5 g Natriumbichromat, gelöst in Wasser und vermischt mit einer Lösung von 5 g konzentrierter Schwefelsäure in 35 g Wasser. Die Temperatur stieg dabei unter Grünfärbung der Lösung bis auf 35°; zur Vervollständigung der Reaktion kochte ich die Flüssigkeit während 2 Stunden am Wasserbad und Rückflußkühler. Nach dem Erkalten ätherte ich die grün gefärbte Flüssigkeit ca. 10 mal aus und destillierte den Äther ab. Trotz mehrtägigem Stehen im Vakuumsikkator blieb der Rückstand ölig, reagierte stark sauer und roch nach Essigsäure. Ich versetzte mit etwas Wasser, erwärmte kurz auf dem Wasserbad und filtrierte ab. Hierauf kristallisierte nach längerem Stehen in kleinen, zentral gruppierten Nadeln ein weißer Körper aus. Ich befreite ihn durch Abpressen am Tonteller von der Mutterlauge und trocknete ihn über Schwefelsäure. Er gab einen glatten Schmelzpunkt von 110° und konnte somit als Methylbernsteinsäure (Brenzweinsäure vom Schmelzpunkt 112°) charakterisiert werden.

Die Oxydation war also, wie erwartet, in der Hauptsache im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

Säure aus dem „Säure-Lakton-Gemisch".

Nachdem nun die Identifizierung des Laktons aus diesem Gemisch vollendet war, machte ich mich daran, die in Form ihrer Salze vorliegende Säure genauer zu untersuchen. Ich hatte zur Neutralisation der Säure und zu ihrer Trennung vom Lakton die Karbonate des Kaliums und Baryums, ferner Magnesiumoxyd verwendet und hatte die ausgeätherten wässrigen Lösungen der Salze im Vakuumexsikkator so lange stehen gelassen, bis alles Wasser verdunstet war.

Das Baryumsalz.

Das Salz war zuerst gummiartig, bildete dann eine spröde, glasartige Masse, die nach langem Stehen im Vakuumexsikkator in sich selbst kristallisierte und endlich konstant wurde; es bildet kleine Warzen. Die Ausbeute betrug 0,4537 g. Es ist in Wasser leicht löslich und sehr hygroskopisch. Beim Versetzen mit konzentrierter Schwefelsäure und einigen Tropfen Wasser tritt ein Geruch auf, der an Buttersäure erinnert. Ein Geruch nach Essigsäure konnte dabei nicht wahrgenommen werden. Beim Auflösen des Salzes in Wasser entsteht eine schwache Trübung, die beim Eindampfen am Wasserbad bleibt; es steigen dabei auch einige Bläschen auf und ein Geruch nach verbranntem Zucker tritt auf. Die 0,4532 g des Salzes werden in genau 100 ccm destilliertem Wasser gelöst und in 50 ccm dieser Lösung das Baryum mit Schwefelsäure gefällt:

E. I. 0,2266 g gaben 0,1308 g $BaSO_4$.

In weiteren 25 ccm obiger Lösung wurde die Kontrollbestimmung ausgeführt:

E. II. 0,1133 g gaben 0,0650 g $BaSO_4$.

	Berechnet auf	gefunden:	
	$(C_5H_9O_3)_2Ba + 2\,aq.$	I.	II
Ba:	33,66%	33,97%	33,76%

Das methyloxybuttersaure Baryum wird demnach 2 Moleküle Kristallwasser enthalten; wegen Ma-

terialmangels konnte keine Wasserbestimmung ausgeführt werden. Das Baryumsalz wurde schon früher (Seite 37) erwähnt und gefunden, daß es 1 Molekül Wasser enthält. Das eben beschriebene Baryumsalz lieferte aber bei der Analyse einen Baryumgehalt, der für ein Salz mit 2 Molekülen Wasser stimmen würde; wahrscheinlich war es aber, trotz der beobachteten Gewichtskonstanz, noch nicht ganz trocken.

Das Magnesiumsalz.

4 g des „Säure-Lakton-Gemisches" wurden zur Herstellung dieses Salzes in etwas Wasser aufgelöst und mit 1,5 g in Wasser aufgeschlämmtem Magnesiumoxyd versetzt und am Wasserbad auf 40° erwärmt. Nach kurzer Zeit trat schwach alkalische Reaktion ein, worauf abfiltriert, mit wenig Wasser nachgewaschen und die klare Lösung dreimal mit Äther extrahiert wurde, um das Lakton zu entfernen. Nachdem die wässrige Lösung längere Zeit im Vakuumexsikkator gestanden hatte und alles Wasser verdunstet war, erhielt ich auch hier eine gummiartige Masse, die dann aber ebenfalls langsam kristallisierte. Nach eingetretener Gewichtskonstanz betrug die Ausbeute 1,0181 g. Das Magnesiumsalz kristallisiert in Nadeln oder kurzen Prismen ohne Kristallwasser; es ist sehr hygroskopisch und leicht löslich in Wasser. Beim Zersetzen mit konzentrierter Schwefelsäure tritt der gleiche, an Buttersäure erinnernde Geruch wie beim Baryumsalz auf; aber keine Spur von Essigsäure konnte nachgewiesen werden. Die Analysen ergaben, daß auch hier das methyloxybuttersaure Magnesium, über welches ich in der Literatur keine Angaben finden konnte, vorliegt.

E. I. 0,1606 g gaben 0,0242 g MgO.
E. II. 0,1452 g „ 0,0218 g MgO.

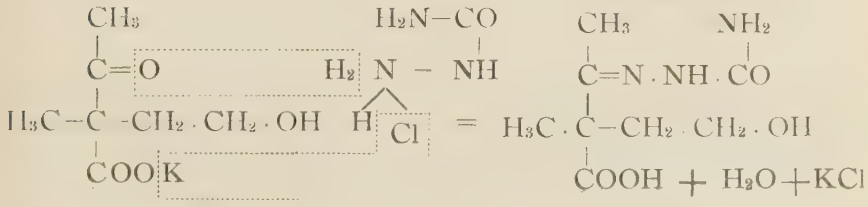
Berechnet auf	gefunden:	
$(C_5H_9O_3)_2Mg$:	I.	II.
Mg: 9,30%	9,09%	9,06%

Durch diese Untersuchungen hat sich herausgestellt, daß bei der Verseifung des γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureesters mit konzentrierter Natronlauge die gesuchte γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäure nur in geringem Maße entsteht, indem durch die Abspaltung der Acetylgruppe bei der Verseifung in der Hauptmenge die α-Methyloxybuttersäure gebildet wurde; darauf deuten die erhaltenen Salze sowohl, als auch die Untersuchungen über das Lakton hin. Einige andere Salze werden weiter unten beschrieben.

Daß im „Säure-Lakton-Gemisch" die acetylierte Säure gar nicht oder nur in untergeordnetem Maße vorhanden war, geht auch daraus hervor, daß es mir trotz wiederholter Versuche nicht gelang, von der Säure, respektive ihrem Kaliumsalz ein Semikarbazon oder ein Oxim herzustellen.

Versuch zur Herstellung eines Semikarbazons der Säure.

Eine wässrige Kaliumsalzlösung der Säure — erhalten durch Neutralisieren des „Säure-Lakton-Gemisches" mit Pottasche und Ausäthern der schwach alkalisch reagierenden Flüssigkeit — wurde mit einer konzentrierten, wässrigen Lösung von 1,1 g salzsaurem Semikarbazid versetzt und gut geschüttelt. Die Bildung des Semikarbazons stellte ich mir in zwei, zeitlich voneinander getrennt verlaufenden Reaktionen vor. Zuerst sollte durch das Kalium des Salzes die Salzsäure des verwendeten salzsauren Semikarbazids neutralisiert werden und erst nun das freie Semikarbazid auf die freie Säure einwirken:

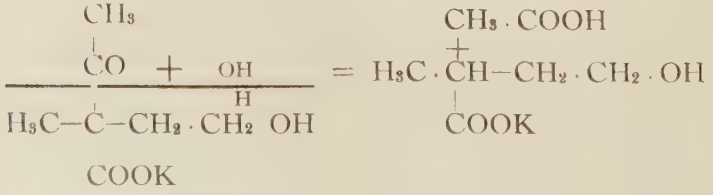


Es konnte eine Temperaturerhöhung um 2° festgestellt werden. Nach mehrtägigem Stehen im Vakuumexsikkator hatte sich viel Chlorkalium abgeschieden, das abfiltriert wurde. Nach wiederholtem Behandeln mit Alkohol extrahierte ich mit Äther. Die ätherische Lösung hinterließ ein sauer reagierendes Öl, das mit Silbernitrat Chlorreaktion gibt und in der Kälte Fehlingsche Lösung reduzierte; ein Semikarbazon hatte ich also nicht erhalten.

Auch ein Oxim konnte nicht erhalten werden.

Die α-Methyl-γ-oxybuttersäure.

Die Untersuchungen über das erhaltene Lakton, die Analysen der Salze der Säure und endlich das Verhalten der Säure zu Semikarbazid und zu Hydroxylamin deuten mit Sicherheit darauf hin, daß hier statt der erwarteten γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäure die α Methyloxybuttersäure $C_5H_{10}O_3$ vorliegt. Ich stellte nun noch einige andere Salze der Methyl-γ-Oxybuttersäure, sowie die Säure selbst dar. Zu diesem Zwecke neutralisierte ich das „Säure-Lakton-Gemisch" mit konzentrierter Pottaschelösung. Hierauf ätherte ich aus, um alles Lakton zu entfernen. Einen Teil dieser Lösung, die ganz schwach alkalisch reagierte, benützte ich zur Gewinnung des Kaliumsalzes (siehe Seite 45). Den übrigen Teil der Kaliumsalzlösung erhitzte ich eine Stunde bei Anwesenheit von überschüssiger Pottasche im Ölbad auf 115° (im Öl gemessen), um etwa vorhandene geringe Mengen von γ-oxy-α-acetylmethylbuttersaurem Kalium zu zersetzen, entsprechend der Gleichung:



wobei die entstandene Essigsäure durch den Überschuß an Pottasche gebunden worden wäre. Essigsäure oder ihr Kaliumsalz konnte indessen nicht nachgewiesen werden. Ich dampfte nämlich zur Trockene ein und kochte den Rückstand 4 mal mit Alkohol aus. Das in Alkohol Unlösliche war Pottasche. Den Alkohol verjagte ich am Wasserbad und erhielt so eine rötlich gefärbte, sirupartige Masse: das methyloxybuttersaure Kalium. Um noch die letzten Reste von Pottasche zu entfernen, löste ich das Salz in absolutem Alkohol auf, filtrierte und verdampfte den Alkohol wieder. So erhielt ich das Salz rein. Trotz mehrfachen Bemühens konnte darin keine Spur von Essigsäure nachgewiesen werden.

Dadurch ist folgendes festgestellt: Bereits im „Säure-Lakton-Gemisch", das hier verwendet wurde, war nur die Methyloxybuttersäure vorhanden.

Durch Ansäuern des oben erhaltenen reinen Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure setzte ich die α-Methyl-γ-oxybuttersäure $C_5H_{10}O_2$ in Freiheit, die durch Ausziehen mit Äther und Verdunstenlassen des Lösungsmittels ziemlich rein, vermengt mit nur wenig Lakton erhalten wurde. Sie bildet ein dickliches Öl von charakteristischem säuerlichen Geruch; sie reagiert auf Lakmus stark und auch auf Congopapier, wenn auch weniger stark, sauer; ist leicht löslich in Wasser, Äther, Alkohol und Essigester, schwerlöslich aber in Petroläther. Von dieser Säure stellte ich noch folgende Salze her:

Methyloxybuttersaures Kalium.

Die früher erwähnte, von der wässrigen Kaliumsalzlösung (Seite 44) weggenommenen 1,0 g ließ sich im Vakuumexsikkator verdunsten, wobei das Kaliumsalz in büschelig gruppierten Nädelchen kristallisierte. Ich behandelte dieses wiederholt mit absolutem Alkohol, um alle Pottasche wegzubringen, filtrierte und ließ wieder verdunsten. Nachdem im Vakuumexsikkator Gewichts-

konstanz eingetreten war — die Ausbeute betrug 0,35 g — machte ich 2 Kaliumbestimmungen:

E. I. 0,1459 g gaben 0,0716 g K_2SO_4.
E. II. 0,1909 g „ 0,0950 g K_2SO_4.

Berechnet auf	gefunden:	
$C_5H_9O_3K + 1$ aq.	I.	II.
K: 22,41 %	22,33 %	22,33 %

Das methyloxybuttersaure Kalium, das in der Literatur nicht erwähnt ist, bildet Nädelchen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Mit konzentrierter Schwefelsäure konnte darin Essigsäure nicht nachgewiesen werden. Mit dieser Feststellung ist wieder bewiesen, daß in dem zur Herstellung obiger wässriger Kaliumsalzlösung (Seite 44) verwendeten „Säure-Lakton-Gemisch" die Methyloxybuttersäure vorlag und demnach schon bei der Verseifung des γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureesters die Acetylgruppe abgespalten worden sein muß.

Methyloxybuttersaures Silber.

In 0,6050 g der, wie oben ausgeführt, erhaltenen reinen Methyloxydbuttersäure wurde so lange frisch gefälltes Silberoxyd eingetragen, bis sich auch beim Erwärmen am Wasserbad nichts mehr löste. Hierauf filtrierte ich und stellte die wässrige Silbersalzlösung vor Licht geschützt über Schwefelsäure. Trotzdem schied sich immer etwas Silber aus, das jeweils abfiltriert wurde. Das methyloxybuttersaure Silber (B. 29. II. 1193) kristallisiert in glänzenden Nadeln, die büschelig verwachsen sind und ein Molekül Kristallwasser enthalten; am Licht färben sie sich rasch dunkel. Nach eingetretener Gewichtskonstanz machte ich eine Silberbestimmung:

E. 0,1451 g gaben 0,0678 g Ag.

Berechnet auf $C_5H_9O_3Ag + 1$ aq.:	gefunden:
Ag: 46,15 %	46,74 %

Methyloxybuttersaure Calcium.

1,0 g der reinen Methyloxybuttersäure versetzte ich so lange mit chemisch reinem Calciumkarbonat, bis nach dem Erwärmen am Drahtnetz schwach alkalische Reaktion eingetreten war; nun filtrierte ich ab und ließ die wässrige Salzlösung so lange im Vakuumexsikkator stehen, bis alles Wasser verdunstet und Gewichtskonstanz eingetreten war. Über dieses methyloxybuttersaure Calcium erwähnt Marburg (A. 294, 111), daß das von ihm dargestellte Calciumsalz kugelige Aggregate von strahlig gruppierten, seidenglänzenden Nadeln bildet. Von Kristallwasser erwähnt er nichts. Fichter (B. 29. II. 1193) gibt nur an: „Mit Basen gekocht liefert das α-Methylbutyrolakton die entsprechenden Salze der Oxysäure. Das Calciumsalz bildet eine spröde, glasartige Masse." Das von mir dargestellte Calciumsalz kristallisiert in moosartig oder strauchartig verwachsenen Nadeln. Es ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem wie warmem Alkohol. Es enthält kein Kristallwasser und auch Essigsäure war nicht nachweisbar. Die Calciumbestimmungen ergaben:

E. I. 0,1485 g gaben 0,0308 g CaO.
E. II. 0,1164 g „ 0,0242 g CaO.
E. III. 0,1568 g „ 0,0324 g CaO.

Berechnet auf	gefunden:		
$(C_5H_9O_3)_2Ca$:	I.	II.	III.
Ca: 14,59%	14,48%	14,85%	14,77%

Erhitzen der Methyloxybuttersäure unter Druck.

Noch von der Annahme ausgehend, daß die erhaltene Säure γ-Oxy-α-acetylmethylbutersäure sei, wurde eine Portion mit Wasser auf höhere Temperatur erhitzt. Verwendet wurden 2,4 g freier Säure, die aus der wässrigen Kaliumsalzlösung gewonnen worden war. Diese wurden mit der fünffachen Menge Wasser im zugeschmolzenen Rohr während 2 Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten öffnete ich die Röhre, wobei ein Überdruck nicht wahr-

genommen werden konnte; dagegen trat ein angenehmer, an ein Keton erinnernder Geruch auf, und die Flüssigkeit reagierte schwach sauer.

Ich schmolz das Rohr wieder zu und erhitzte weitere 2 Stunden auf 135°. Beim Öffnen der Röhre konnte diesmal ein geringer Überdruck abgelassen werden; der bereits erwähnte Geruch trat noch schärfer auf; die Reaktion war noch sauer. Ich filtrierte zunächst von der entstandenen geringen Trübung ab und versetzte dann die klare Lösung so lange mit chemisch reinem kohlensauren Kalk, bis auch am Wasserbad nichts mehr gelöst wurde. Ohne zu filtrieren, spülte ich das Ganze verlustlos in eine kleine Retorte und destillierte zwei Drittel der Flüssigkeitsmenge ab.

1. Das Destillat hat den bereits mehrfach erwähnten angenehmen Geruch; es wurde mit Pottasche übersättigt, wobei sich ein gelbliches Öl abschied. Dieses wurde sauber abgehoben und die wässrige Lösung ausgeäthert. Ich hatte also:

a) das abgehobene Öl, das wieder den angenehmen Geruch hat und neutral reagiert. Beim Zusammenbringen mit Wasser löst es sich und reagiert dann stark sauer. Die wässrige Lösung wurde unter Anwendung von Phenolphtaleïn mit $^n/_2$ Natronlauge bis zur bleibenden Rotfärbung auch bei gelindem Erwärmen am Wasserbad titriert. Verbraucht wurden 3,4 ccm $^n/_2$ NaOH, was 0,17 g α-Methylbutyrolakton entspricht.

b) Der ätherische Auszug hinterließ nur einige Tropfen eines neutral reagierenden, mit Wasser zusammengebracht sauer reagierenden Öles, das ebenfalls α-Methylbutyrolakton war.

2. Der Retortenrückstand wurde auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft, wobei deutlich der Geruch nach verbranntem Zucker auftrat, hierauf mit Wasser digeriert, filtriert und das Filtrat zur Trockene verdampft. Es hinterblieben ungefähr 0,2 g eines wasserlöslichen Salzes, das wahrscheinlich methyloxybut-

tersaures Calcium war; dieses gab mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet den an Buttersäure erinnernden Geruch, während hingegen so Essigsäure nicht nachgewiesen werden konnte.

Durch diesen Versuch wurde festgestellt, daß beim Erhitzen der freien Säure mit Wasser unter Druck eine erwartete Kohlensäureabspaltung nicht oder nur in ganz untergeordnetem Maße stattfindet und daß dabei lediglich Methylbutyrolakton gebildet wird. Da auch hier die Prüfung auf Essigsäure kein Resultat ergeben hatte, so konnte mit Sicherheit angenommen werden, daß bereits in der verwendeten wässrigen Kaliumsalzlösung die Methyloxybuttersäure und nicht die Acetylmethyloxybuttersäure vorgelegen hatte.

C. Die Glaubersalzlösung.

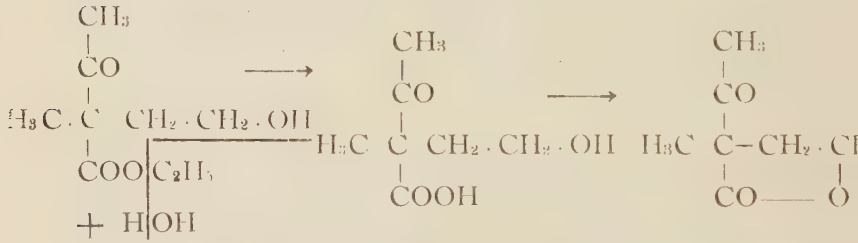
Aus den ganzen bisher beschriebenen Versuchen geht das mit Sicherheit hervor, daß beim Verseifen des γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureesters mit konzentrierten Alkalien die erwartete γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäure zwar gebildet wird, daß aber durch die konzentrierten Alkalien gleichzeitig aus dem Ester, respektive aus der gebildeten Säure die Acetylgruppe abgespalten wird und daher in der Hauptsache die α-Methyl-γ-oxybuttersäure entsteht. Dabei mußte Essigsäure gebildet werden, die aber bisher sich nirgends gezeigt hatte. Ich vermutete sie deshalb in der Glaubersalzlösung. Bereits beim Eindampfen derselben, wobei sich viel Glaubersalz ausschied, trat ein intensiver Geruch nach Essigsäure auf.

Ich neutralisierte nun einen Teil der Glaubersalzlösung mit Soda, dampfte zur Trockene ein, zog den Rückstand wiederholt mit Alkohol aus und verjagte den Alkohol am Wasserbad wieder. Der so erhaltene Rückstand bestand in der Hauptsache aus essigsaurem Natrium, vermischt mit etwas methyloxybuttersaurem Natrium.

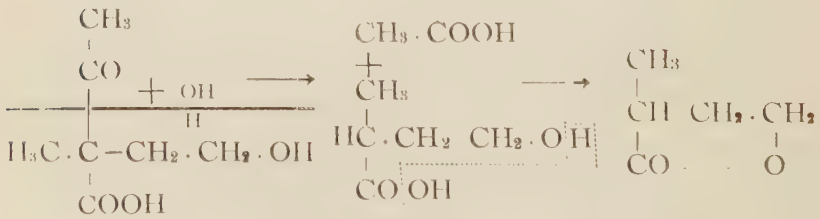
Übersicht über die Verseifung mit konzentrierten Alkalien.

Bei den vorliegenden Untersuchungen über die bei dieser Verseifung entstandenen Produkte kam ich zu folgendem Resultat: es finden hier wohl zwei aufeinanderfolgende Reaktionen statt:

I. Die normalerweise zu erwartende Verseifung des Esters unter Bildung der γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäure, die aber als Oxysäure großes Bestreben hat, in das Acetylmethylbutyrolakton überzugehen. Diese Reaktionen vollziehen sich im Sinne folgender Gleichung:



II. Die nachfolgende Einwirkung der konzentrierten Alkalien auf die gebildete Ketonsäure, indem die Acetylgruppe abgespalten und neben Essigsäure die α-Methyl-γ-oxybuttersäure, respektive deren Lakton gebildet wird. Solange die Lösung alkalisch ist, liegen die Säuren natürlich als Salze vor; erst beim Ansäuern findet Laktonbildung statt:



Daß bei der Einwirkung der konzentrierten Alkalien tatsächlich die sub I angeführte Reaktion zu Gunsten der sub II angeführten ganz bedeutend zurückgedrängt wird,

geht deutlich daraus hervor, daß ich fast immer nur ein Gemisch von Säuren erhielt, in dem die Methyloxybuttersäure sicher nachgewiesen werden konnte, während sich für die Anwesenheit der Acetylmethyl-γ-oxybuttersäure nur einige Anhaltspunkte ergaben.

Durch die Tatsache, daß bei dieser Verseifung die Abspaltung der Acetylgruppe wirklich stattfindet, ist auch die Erscheinung erklärt, daß ein beträchtlicher Teil des angewandten Esters überhaupt nicht verseift wurde; die zur normalen Verseifung notwendige berechnete Menge Natriumhydroxyd wurde eben statt zur Verseifung zur Abspaltung der Acetylgruppe verwendet und ging durch die Neutralisation der gebildeten Essigsäure der Verseifung verloren.

Das Verhalten des γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureesters zu verdünnten Alkalien.

Mit der Untersuchung beschäftigt, ob das bei der Verseifung des γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureesters mit konzentrierter Natronlauge abgeschiedene Öl (Seite 34) nur unverändert gebliebener Ester sei, unterwarf ich dieses Öl auch einer Verseifung mit verdünnter Natronlauge. Ich verfuhr dabei wie folgt:

14,8 g des abgeschiedenen Öles wurden mit einer ungefähr 2 n Natronlauge versetzt, die erhalten worden war durch Auflösen von 1,85 g (theoretisch 1,81 g) metallischen Natriums in 40 ccm (theoretisch 39,35 g) Wasser. Bei dieser Verseifung trat ebenfalls starke Erwärmung ein, die durch Kühlen mit Wasser nicht über 30° stieg; hierauf ließ ich 12 Stunden stehen. Auch hiebei hatte sich eine Ölschicht gebildet, aber sie war im Verhältnis zu den früheren Versuchen bedeutend geringer. Ich hob das Öl sorgfältig ab, es waren 3 g; die alkalisch reagierende Flüssigkeit wurde 2 mal ausgeäthert, und dieser Auszug lieferte noch weitere 1—2 g unveränderten Ester. Bei dem nun folgenden Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure (s = 1,135) bis zur ziemlich stark congosauren Reaktion — es wurden dabei 19 ccm der Schwefelsäure verbraucht — konnte ich eine bemerkenswerte Kohlensäureentwicklung nicht wahrnehmen. Ich zog nun mit Äther die gebildete freie Säure aus, wobei beim ersten Ausäthern eine ziemliche Volumvergrößerung des angewandten Äthers eintrat. Ich zog 4 mal mit Äther aus und ließ aus den vereinigten Auszügen das Lösungsmittel an der Luft verdunsten und erhielt so das „Säure-Lakton-Gemisch".

Die nach dem Ausschütteln mit Äther übrig gebliebene wässrige Glaubersalzlösung wurde auf Essigsäure

geprüft; es konnte zwar auch hier solche nachgewiesen werden, jedoch nur in ganz untergeordnetem Maße.

Das oben erwähnte „Säure-Lakton-Gemisch" erwies sich als fast reine Säure und bestand aus 3,3 g einer flüchtigen, dicklichen, gelblichen, sehr stark sauer reagierenden Flüssigkeit, deren Geruch an Lakton erinnert. Ich bestimmte von dieser Säure 2 Neutralisationszahlen, von denen die zweite 12 Stunden nach der ersten erfolgte. Das Gemisch wurde unterdessen über Schwefelsäure gestellt. Bei der Bestimmung verfuhr ich so, daß ich ungefähr 0,5 g des Gemisches mit einem Tropfen Phenolphtaleïnlösung versetzte und nun rasch bis zur bleibenden Rotfärbung titrierte; damit hatte ich die Neutralisationszahl für die Säure; nun titrierte ich weiter unter gelindem Erwärmen bis auch unter dieser Bedingung die Rotfärbung blieb, und erhielt damit die Neutralisationszahl für das Lakton.

E. I. 1,0838 g verbraucht:
7,89 ccm $^n/_2$ NaOH für Säure.
1,40 ccm $^n/_2$ NaOH für Lakton.

Umgerechnet auf 1,0 g Einwage wurden verbraucht:
7,28 ccm $^n/_2$ NaOH = 145 mg NaOH für Säure.
1,30 ccm $^n/_2$ NaOH = 26 mg NaOH für Lakton.

E. II. 0,8958 g verbraucht:
8,99 ccm $^n/_2$ NaOH für Säure.
1,50 ccm $^n/_2$ NaOH für Lakton.

Umgerechnet auf 1,0 g Einwage wurden verbraucht:
10,30 ccm $^n/_2$ NaOH = 206,0 mg NaOH für Säure.
1,66 ccm $^n/_2$ NaOH = 33,0 mg NaOH für Lakton.

Berechnet: 1,0 g γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäure verbraucht 250,0 mg NaOH; 1,0 g Acetylmethylbutyrolakton 281,7 mg NaOH.

Aus der letzteren Neutralisationszahl geht hervor, daß das untersuchte und durch Verseifung mit verdünnter Natronlauge gewonnene „Säure-Lakton-Gemisch" in der Hauptsache aus der gesuchten γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäure und dem ihr entsprechenden Acetylmethylbutyro-

lakton besteht. Die Differenz der beiden obigen Bestimmungen hat darin ihren Grund, daß wahrscheinlich bei der ersten Einwage noch etwas Äther dabei gewesen war. Die hier vorliegende Säure reagiert auch mit Wasser verdünnt sauer auf Congopapier.

Dieser Versuch, das bei der Verseifung mit konzentrierten Alkalien abgeschiedene Öl weiter zu verseifen, und zwar mit bedeutend verdünnteren Alkalien, hatte zwei Erfolge: Einmal war damit, daß bei dieser Verseifung die γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäure entstanden war, neuerdings nachgewiesen, daß dieses Öl tatsächlich nur unveränderter γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureester war. Zweitens aber hatte ich dabei zugleich die Erfahrung gemacht, daß durch Behandeln des γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureesters mit verdünnten Alkalien die γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäure erhalten wird, und ich machte mich nun sofort daran, diese Erfahrung auszunützen, indem ich den ursprünglichen Ester einer Verseifung mit verdünnten Alkalien unterwarf. Ich verfuhr dabei wie folgt:

Ich löste 3,1 g metallisches Natrium, das von der Oxydrinde sorgfältig befreit worden war, in 42 ccm Wasser auf und erhielt so eine ungefähr 2 n Natronlauge. Unter stetiger Kühlung mit kaltem Wasser fügte ich, immer schüttelnd, langsam 25 g des γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureesters hinzu. Nach längerem Stehen war, im Gegensatz zu den früheren Versuchen, alles Öl verschwunden, weshalb ich gleich mit Äther auszog und so nur 1—2 g unveränderten Ester wiedergewann. Hierauf säuerte ich mit verdünnter Schwefelsäure (s = 1,135) an bis zur deutlichen, congosauren Reaktion, wobei 47 ccm obiger Schwefelsäure verbraucht wurden. Ich schüttelte nun 6 mal mit Äther aus und erhielt nach dem Vereinigen der Auszüge und dem Verdunstenlassen des Äthers das „Säure-Lakton-Gemisch".

Aus der restierenden wässrigen Glaubersalzlösung konnte ich trotz abermaligem Versetzen mit einigen Kubikzentimetern obiger Schwefelsäure und Ausschütteln mit

Äther und Essigester nichts mehr extrahieren. Hierauf prüfte ich auf Essigsäure in der bereits früher angegebenen Weise; nur geringe Mengen derselben ließen sich nachweisen.

Das Säure-Lakton-Gemisch.

Nachdem aller Äther an der Luft verdunstet war, blieben 12,6 g = 59,22% der Theorie einer dicklichen, sauer reagierenden Flüssigkeit zurück, von der zuerst eine Neutralisationszahl bestimmt wurde:

E. 0,7936 g verbraucht:
5,39 ccm $^n/_2$ NaOH für Säure.
3,99 ccm $^n/_2$ NaOH für Lakton.

Umgerechnet auf 1,0 g Einwage wurden verbraucht:
6,79 ccm $^n/_2$ NaOH = 135,8 mg NaOH für Säure.
5,03 ccm $^n/_2$ NaOH = 100,5 mg NaOH für Lakton.

Berechnet: 1,0 g γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäure verbraucht 250,0 NaOH; 1,0 g Acetylmethylbutyrolakton verbraucht 281,7 mg NaOH.

Aus diesen Zahlen ersieht man, daß hier ein Gemisch der γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäure und des Acetylmethylbutyrolaktons vorliegt, und ich machte mich daran, beide zu trennen. Ich benutzte dazu wieder die Eigenschaft der Laktone, in der Kälte auf die Karbonate der Alkali und der Erdalkalimetalle nicht einzuwirken, während die Säuren dabei in die wasserlöslichen Salze übergeführt werden.

Ich behandelte also das „Säure-Lakton-Gemisch" mit chemisch reinem Calciumkarbonat, wobei starkes Aufbrausen eintrat. Ich ließ dann meistens über Nacht stehen und filtrierte vom überschüssigen Karbonat ab. Die wässrige Lalzlösung, über deren Weiterverarbeitung ich später berichten werde, ätherte ich 3 mal aus, vereinigte die Auszüge und erhielt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels das Lakton.

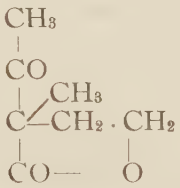
Das Acetylmethylbutyrolakton.

Das so erhaltene Lakton ist über Schwefelsäure flüchtig und bildet eine leichtbewegliche, gelbliche Flüssigkeit, die schwach sauer reagiert. Ich bestimmte zuerst die Neutralisationszahl:

E. 0,3016 g verbraucht:
1,0 ccm $^n/_2$ NaOH für Säure.
3,6 ccm $^n/_2$ NaOH für Lakton.

Umgerechnet auf 1,0 g Einwage wurden verbraucht:
3,31 ccm $^n/_2$ NaOH = 66,2 mg NaOH für Säure.
11,92 ccm $^n/_2$ NaOH = 238,4 mg NaOH für Lakton.

Berechnet: 1,0 g Acetylmethylbutyrolakton verbraucht 281,7 mg NaOH.



Aus diesen Zahlen ersieht man, daß hier dieses Lakton, vermengt mit etwas Säure, vorliegen muß. Ich ließ dieses Lakton einige Tage im Exsikkator über Schwefelsäure stehen und konnte dabei beobachten, daß das Gewicht stetig abnahm, die saure Reaktion des Laktons dagegen immer mehr zunahm. Um diesen Erscheinungen auf den Grund zu kommen, machte ich in Zwischenräumen von je 24 Stunden eine Neutralisationszahlbestimmung und stellte in der Zwischenzeit das Lakton immer in den Exsikkator:

E. I. 0,4812 g

verbraucht: 7,98 ccm $^n/_2$ NaOH; umgerechnet auf 1,0 g Einwage: verbraucht: 16,5 ccm $^n/_2$ NaOH = *330* mg NaOH.

E. II. 0,6078 g

verbraucht: 10,59 ccm $^n/_2$ NaOH; umgerechnet auf 1,0 g Einwage: verbraucht: 17,42 ccm $^n/_2$ NaOH = *348,4* mg NaOH.

E. III. 0,3284 g

verbraucht: 5,89 ccm $^{n}/_{2}$ NaOH; umgerechnet auf 1,0 g Einwage: verbraucht: 17,94 ccm $^{n}/_{2}$ NaOH = *358,8* mg NaOH.

Durch diese Titrationen konnte ich feststellen, daß das Acetylmethylbutyrolakton sich bei längerem Stehen teilweise unter Abspaltung der Acetylgruppe und Bildung von Essigsäure in Methylbutyrolakton verwandelt, was jedenfalls durch geringe Mengen Wasser, die noch vorhanden waren, verursacht wurde.

Als ich gelegentlich einer andern Verseifung wieder dieses Lakton erhalten hatte, bestimmte ich neuerdings die Neutralisationszahl:

E. 0,1576 g

verbraucht: 2,2 ccm $^{n}/_{2}$ NaOH; umgerechnet auf 1,0 g Einwage: verbraucht: 13,96 ccm $^{n}/_{2}$ NaOH = 279,2 mg NaOH.

Berechnet: 1,0 g Acetylmethylbutyrolakton verbraucht 281,7 mg NaOH.

Damit war klar, daß ich hier fast reines Acetylmethylbutyrolakton vor mir hatte; um dieses nun möglichst rein zu erhalten, schlug ich folgenden Weg ein: Ich behandelte es erst mit einer konzentrierten, wässrigen Pottaschelösung; hierauf ätherte ich aus und trocknete die Ätherlösung mit frisch ausgeglühter Pottasche. Nun ließ ich den Äther im Exsikkator über Schwefelsäure verdunsten und erhielt so das reine Acetylmethylbutyrolakton $C_7H_{10}O_3$, welches eine wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit darstellt, die einen angenehmen, an ein Keton erinnernden Geruch besitzt und vollkommen neutral reagiert. Mit Wasser zusammengebracht reagiert es unter partieller Aufspaltung zur entsprechenden Oxysäure stark sauer. Über Schwefelsäure ist es etwas flüchtig und liefert folgende Neutralisationszahl:

E. 0,3792 g

verbraucht: 5,5 ccm $^{n}/_{2}$ NaOH; umgerechnet auf 1,0 g Einwage: verbraucht: 14,52 ccm $^{n}/_{2}$ NaOH = 281,0 mg NaOH.

Die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmungen ergaben:
E. I. 0,1272 g gaben 0,2754 g CO_2 und 0,0783 g H_2O.
E. II. 0,2212 g „ 0,4780 g CO_2 „ 0,1423 g H_2O.

Berechnet auf $C_7H_{10}O_3$:		gefunden: I.	II.
C:	59,15%	59,05%	58,94%
H:	7,04%	6,89%	7,19%

Ich versuchte das so erhaltene Acetylmethylbutyrolakton im Vakuum zu destillieren. Bei einem Druck von 15 mm Quecksilbersäule erhielt ich einen Vorlauf und bei 60—80° die Hauptmenge eines Laktons: dasselbe reagiert neutral, mit Wasser zusammengesetzt stark sauer. Es ist farblos, riecht ketonartig und ist wahrscheinlich Methylbutyrolakton, vermischt mit unverändertem Acetylmethylbutyrolakton, was aus folgender Neutralisationszahl zu schließen ist:

E. 0,3516 g

verbraucht: 5,4 ccm $^n/_2$ NaOH; umgerechnet auf 1,0 g Einwage: verbraucht: 15,5 ccm $^n/_2$ NaOH = 310 mg NaOH.

Das Acetylmethylbutyrolakton läßt sich demnach nicht unzersetzt destillieren, auch nicht im Vakuum, da die Acetylgruppe dabei teilweise abgespalten wird unter Bildung von Essigsäure und α-Methylbutyrolakton. Im Kolben blieb ein dunkler Rückstand, der eine weitergehende Zersetzung des Laktons anzeigte.

Oxydation des Acetylmethylbutyrolaktons.

Es wurden hiezu 3,3 g eines „Säure-Lakton-Gemisches" verwendet, das in der Hauptsache aus Acetylmethylbutyrolakton und nur zum kleineren Teile aus γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäure bestand. Dieses wurde zuerst mit etwas Natronlauge versetzt und hierauf in kleineren Portionen die Oxydationsflüssigkeit hinzugefügt. Diese letztere bestand aus 2,1 g $K_2Cr_2O_7$, gelöst in Wasser, und 3 g konzentrierter Schwefelsäure, versetzt mit 21 ccm Wasser. Es trat dabei spontane Erwärmung auf

30° ein. Ich suchte die Reaktion zu vervollständigen, indem ich das Ganze während einer Stunde im Wasserbad am Rückflußkühler erhitzte. Nach dem Erkalten destillierte ich ohne jeden Zusatz zwei Drittel der Flüssigkeitsmenge ab.

1. Das Destillat reagiert sauer und riecht stechend sauer; es wurde mit chemisch reinem kohlensauren Kalk neutralisiert, wobei unter Aufbrausen beträchtliche Mengen Calciumkarbonat gelöst wurden. Ich ließ nun mit einem Überschuß an diesem über Nacht stehen, filtrierte ab und ätherte aus. Aus diesem Auszug erhielt ich 0,1270 g eines farblosen Öles, das durch folgende Titration als α-Methylbutyrolakton bestimmt wurde:

E. 0,1270 g

verbraucht: 2,8 ccm $^n/_2$ NaOH; umgerechnet auf 1,0 g Einwage: verbraucht: 22,05 ccm $^n/_2$ NaOH = 441 mg NaOH. Theoretisch werden 400 mg NaOH verlangt. Bei der geringen Menge der benützten Substanz kann eine größere Übereinstimmung der gefundenen Zahl mit der theoretisch verlangten kaum erwartet werden.

Es ist als Nebenprodukt durch Abspaltung der Acetylgruppe aus dem Acetomethylbutyrolakton entstanden und hat sich der Oxydation entzogen.

Ich benützte diese Natriumsalzlösung, um daraus das reine methyloxybuttersaure Natrium, von dem ich in der Literatur keine Angaben gefunden hatte, darzustellen. Ich behandelte es zunächst mit Äther. Nach dem Verdunsten der wässrigen Lösung bildeten sich farblose, blättrige Kristalle, die sehr hygroskopisch sind und nach längerem Stehen im Vakuumexsikkator gewichtskonstant wurden. Bei der Natriumbestimmung wurden Resultate erhalten, die übereinstimmen mit einem Salz mit 1 Molekül Kristallwasser:

E. 0,1316 g gaben 0,0585 g Na_2SO_4.

Berechnet auf $C_5H_9O_3Na + 1$ aq.:	gefunden:
Na: 14,56%	14,39%

Die von diesem Lakton getrennte wässrige Calciumsalzlösung wurde zur Trockene eingedampft. Es hinterblieben 0,5 g eines Salzes, das deutliche Essigsäurereaktion lieferte. In Alkohol erwies es sich als unlöslich, leichtlöslich dagegen in Wasser. Nachdem ich es am Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz getrocknet hatte, wurde es analysiert:

E. 0,1742 g gaben 0,0620 g CaO.

Berechnet auf $(CH_3COO)_2Ca$:	gefunden:
Ca: 25,31 %	25,41 %

Das starke Auftreten von Essigsäure bei dieser Oxydation konnte zwei Ursachen haben: Einmal konnte die Essigsäure aus dem Acetylmethylbutyrolakton durch Abspaltung der Acetylgruppe stammen. Oder sie konnte möglicherweise auch herrühren von der Methylbernsteinsäure durch eine weitergehende Oxydation. Da ich über das Verhalten von Methylbernsteinsäure gegenüber Chromsäure in der Literatur keine Angaben fand, führte ich folgenden Versuch durch:

5 g Brenzweinsäure wurden in Wasser gelöst, mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt und unter denselben Bedingungen und mit der entsprechenden Menge Oxydationsflüssigkeit behandelt wie das Acetylmethylbutyrolakton. Beim Mischen mit dem Oxydationsgemisch und Umschütteln konnte ich keine Erwärmung feststellen, und die Lösung blieb auch nach zweistündigem Erhitzen im Wasserbad am Rückflußkühler rot gefärbt. Ich unterwarf nun die Lösung einer Wasserdampfdestillation und erhielt ein farbloses, ganz schwach sauer reagierendes Destillat. Eine Probe desselben prüfte ich auf Schwefelsäure und konnte Spuren derselben — es war wohl etwas Schwefelsäure bei der Destillation mitgerissen worden — nachweisen. Das Destillat wurde nun mit Natronlauge alkalisch gemacht; es waren hiezu nur zwei Tropfen einer 10prozentigen Lösung nötig. Hierauf dampfte ich zur Trockene ein. Im Trockenrückstand konnte ich Essigsäure nicht nachweisen. Die Methyl-

bernsteinsäure wird also unter den obigen Verhältnissen nicht oxydiert; damit aber ist der einwandfreie Nachweis dafür erbracht, daß die Essigsäure, die sich bei der Oxydation des Laktons gebildet hat, nur herrühren kann von der Acetylgruppe des Acetylmethylbutyrolaktons.

2. Der Retortenrückstand von der Oxydation des Acetylmethylbutyrolaktons reagiert sauer und ist grün gefärbt. Ich schüttelte ihn 5 mal mit Äther aus. Aus diesen Auszügen bleibt ein sauer reagierender, aber nicht nach Essigsäure riechender, öliger Rückstand, der trotz wiederholtem Behandeln mit Wasser nicht erstarren wollte. Da ich gelegentlich der Oxydation des α-Methylbutyrolaktons Methylbernsteinsäure erhalten hatte, erwartete ich diese auch hier und versuchte, als sie hier nicht auskristallisieren wollte, das Calciumsalz herzustellen. Ich löste hiezu den Rückstand zuerst in etwas Wasser und behandelte ihn hierauf eine Viertelstunde am Wasserbad mit chemisch reinem Calciumkarbonat. Nach dem Filtrieren reagierte die Lösung sauer, weshalb ich noch 2 mal ausätherte — der Ätherauszug hinterließ nur wenige Tropfen Lakton. Die Salzlösung stellte ich nun zum Verdunsten in den Vakuumexsikkator und ließ dort bis zur Gewichtskonstanz stehen. Hierauf wurde das methylbernsteinsaure Calcium analysiert:

E. 0,1152 g lieferten 0,0362 g CaO.

Berechnet auf $C_5H_6O_4Ca$:	gefunden:
Ca: 22,99%	22,45%

Die γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäure.

Um zu der freien Säure selbst zu gelangen, neutralisierte ich einen Teil des „Säure-Lakton-Gemisches" unter guter Kühlung mit einer konzentrierten, wässrigen Pottaschelösung; nach einigem Stehen ätherte ich aus; während ich den ätherischen Auszug auf Acetylmethylbutyrolakton verarbeitete, säuerte ich die alkalisch reagierende Kaliumsalzlösung mit verdünnter Schwefelsäure (s 1,135) an bis zur deutlich congosauren Reaktion; hierauf schüt-

telte ich so oft mit Äther aus, bis dieser, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verdunstete. Nachdem das Lösungsmittel sich verflüchtigt hatte, stellte ich die erhaltene Säure einen Tag im Exsikkator über Schwefelsäure und machte dann folgende Titrationen:

E. 0,9290 g verbraucht:
9,1 ccm $^n/_2$ NaOH für Säure.
0,7 ccm $^n/_2$ NaOH für Lakton.

Umgerechnet auf 1,0 g Einwage wurden verbraucht:
9,79 ccm $^n/_2$ NaOH = 195,8 mg NaOH für Säure.
0,75 ccm $^n/_2$ NaOH = 15,0 mg NaOH für Lakton.

Berechnet: 1,0 g γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäure verbraucht 250,0 mg NaOH.

Aus diesen Zahlen geht nicht nur hervor, daß wenig Lakton vorhanden war, sondern auch noch, daß ich es hier mit der γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäure zu tun hatte, wenn auch die theoretische Säurezahl nicht ganz erreicht wurde. Tags darauf titrierte ich die Säure, die unterdessen an der Luft gestanden hatte, abermals:

E. 0,7615 g verbraucht:
5,40 ccm $^n/_2$ NaOH für Säure.
4,45 ccm $^n/_2$ NaOH für Lakton.

Umgerechnet auf 1,0 g Einwage wurden verbraucht:
7,09 ccm $^n/_2$ NaOH = 141,8 mg NaOH für Säure.
5,84 ccm $^n/_2$ NaOH = 116,8 mg NaOH für Lakton.

Aus diesen Werten konnte ich entnehmen, daß die γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäure frei sehr unbeständig ist und wie alle γ-Oxysäuren unter Wasserabspaltung ins Lakton übergeht.

Ich stellte mir nun aus dem „Säure-Lakton-Gemisch" über das Kaliumsalz abermals die Säure her. Die γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäure $C_7H_{12}O_4$ ist ziemlich flüchtig und geht bis zu einem gewissen Grad rasch ins Acetylmethylbutyrolakton über; sie bildet eine gelbliche, dickliche — wie konzentrierte Schwefelsäure — Flüssigkeit, die in Äther, Alkohol, Wasser und Essigester leicht, in Petroläther aber schwer löslich ist. Sie reagiert auf

Congofarbstoff mäßig, auf Lakmus stark sauer. Ich ließ die freie Säure längere Zeit im Exsikkator über Schwefelsäure stehen und machte hiebei die Wahrnehmung, daß sie immer dünnflüssiger wurde und die stark saure Reaktion abnahm. Ich begann nun die Säure in Intervallen von je 5 Tagen zu analysieren, wobei ich durch die Zunahme des Kohlenstoffgehaltes darin bestärkt wurde, daß die freie Säure sich ins entsprechende Lakton umwandle. Diese Umwandlung geht nur bis zu einem bestimmten Gleichgewicht zwischen Säure und Lakton vor sich:

E. I. 0,2578 g gaben 0,5196 g CO_2 und 0,1936 g H_2O.
E. II. 0,1730 g „ 0,3696 g CO_2 „ 0,1165 g H_2O.
E. III. 0,2034 g „ 0,4350 g CO_2 „ 0,1390 g H_2O.

Ber. a. Säure $C_7H_{12}O_4$:		gefunden:			Ber. a. Lakton $C_7H_{10}O_3$:
		I.	II.	III.	
C:	52,50%	54,91%	58,27%	58,33%	59,15%
H:	7,50%	8,40%	7,89%	7,64%	7,04%

Calciumsalz der γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäure.

Um dieses Salz zu erhalten, schlug ich folgenden Weg ein: 3,517 g des „Säure-Lakton-Gemisches", das sich hiebei auf der Wage durch auffallend große Flüchtigkeit auszeichnete, ohne daß etwa Äther durch Geruch hätte wahrgenommen werden können, wurde unter vorsichtigem Erwärmen am Wasserbad auf 40° — mit dem Thermometer gemessen — mit überschüssigem, chemisch reinem Calciumkarbonat versetzt und 2 Stunden stehen gelassen. Hierauf filtrierte ich ab und ätherte 3 mal aus. Das hier gewonnene Acetylmethylbutyrolakton wurde wie bereits erwähnt verarbeitet. Die wässrige Calciumsalzlösung reagierte noch ganz schwach sauer. Ich ließ sie nun im Vakuumexsikkator stehen, bis alles Wasser verdunstet war und Gewichtskonstanz eingetreten war. Es hinterblieben 0,15 g einer gummiartigen Masse, in der Essigsäure nicht nachzuweisen war und die in Wasser leicht löslich war. Die Calciumbestimmung ergab, daß hier das γ-oxy-

α-acetylmethylbuttersaure Calcium mit 1 Molekül Kristallwasser vorliegt:

E. 0,1342 g gaben 0,0206 g CaO.

Berechnet auf $(C_7H_{11}O_4)_2Ca + 1$ aq.:	gefunden:
Ca: 10,63%	10,97%

Erhitzen der Säure unter Druck.

4,1 g des „Säure-Lakton-Gemisches" wurden mit der fünffachen Menge Wasser vermischt, während 2 Stunden im Druckrohr auf 135° erhitzt. Nach dem Erkalten konnte ich einen geringen Überdruck an Kohlensäure — mit Baritwasser nachgewiesen – ablassen. Es trat auch hier der bereits früher erwähnte angenehme, an Keton erinnernde Geruch auf. Ich erhitzte nun, um die Reaktion eventuell zu vervollständigen, nochmals 2 Stunden im Druckrohr auf 135°, konnte diesmal aber einen Überdruck nicht mehr feststellen. Die Reaktion war also bereits nach den ersten 2 Stunden beendet gewesen.

Der Rohrinhalt reagierte stark sauer; er wurde zuerst von einer kleinen Trübung abfiltriert, dann verlustlos in eine Retorte gespült und nun wurden zwei Drittel der Flüssigkeitsmenge abdestilliert, wobei noch im Anfang eine geringe Gasentwicklung (CO_2?) beobachtet werden konnte.

1. Das Destillat reagiert sauer; es wurde mit Pottasche übersättigt, wobei aber kein Aufbrausen eintrat. Es schied sich aber etwas Öl ab, dessen Menge aber zu gering war, um in einer Scheidepyrette getrennt zu werden; ich ätherte deshalb sofort 3 mal aus, filtrierte den Auszug und destillierte den Äther ab. Den Rückstand stellte ich einen Tag über Schwefelsäure. Ich erhielt so 0,868 g eines Öles, das durch folgende Bestimmung der Neutralisationszahl als α-Methylbutyrolakton $C_5H_8O_2$ bestimmt wurde:

E. 0,8680 g

verbraucht 15,7 ccm $^n/_2$ NaOH; umgerechnet auf 1,0 n Einwage wurden verbraucht 18,09 ccm $^n/_2$ NaOH = 361,8 mg NaOH.

Berechnet für 1,0 g α-Methylbutyrolakton 400,0 mg NaOH.

Die konzentrierte Pottaschelösung wurde, wie früher angegeben, auf Essigsäure geprüft und es konnte auch hier solche nachgewiesen werden, wenn auch nur 0,2—0,3 g essigsaures Kalium.

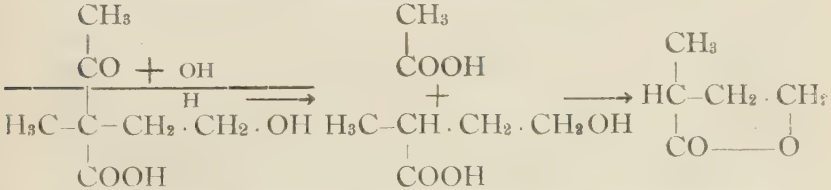
2. Der Retortenrückstand reagiert stark sauer; ich neutralisierte ihn mit chemisch reinem, kohlensaurem Kalk. Nach kurzem Erwärmen am Wasserbad filtrierte ich den Überschuß an demselben ab und konzentrierte die wässrige Salzlösung am Wasserbad. Da das Salz erst sirupartig war, dann aber gummiartig erstarrte, behandelte ich es mit Alkohol, worin es sich in der Kälte löste. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieben kleine Kriställchen, die über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, folgenden Wert für Calcium gaben:

E. 0,1464 g gaben 0,0271 g CaO.

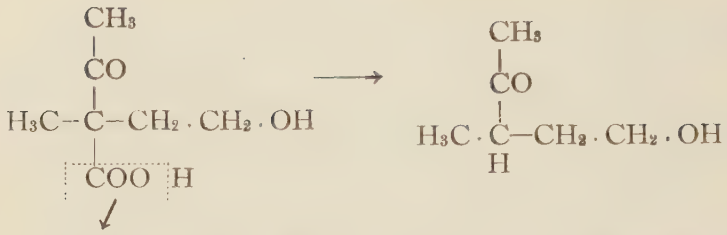
Berechnet auf $(C_5H_9O_3)_2Ca$:	gefunden:
Ca: 14,59%	13,23%

Wenn auch der Gehalt an Calcium etwas zu niedrig gefunden wurde, so scheint es doch ziemlich sicher, daß hier das methyloxybuttersaure Calcium, das, wie früher gefunden, ohne Kristallwasser kristallisiert, vorlag.

Beim Erhitzen der γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäure unter Druck ging also folgende Reaktion vor sich:

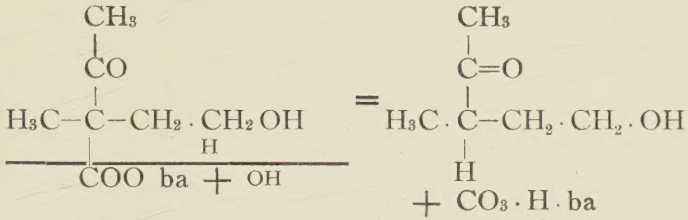


Alle drei Produkte, die Essigsäure, die Methyloxybuttersäure und das Methylbutyrolakton konnten nachgewiesen werden. Die erwartete Reaktion aber, nämlich die Abspaltung von Kohlensäure unter Bildung von Methylacetopropylalkohol, im Sinne folgender Gleichung:



war nur in ganz untergeordnetem Maße eingetreten, wie die geringe Kohlensäureentwicklung zeigte. Es war jedoch nicht gelungen, den Alkohol selbst zu isolieren.

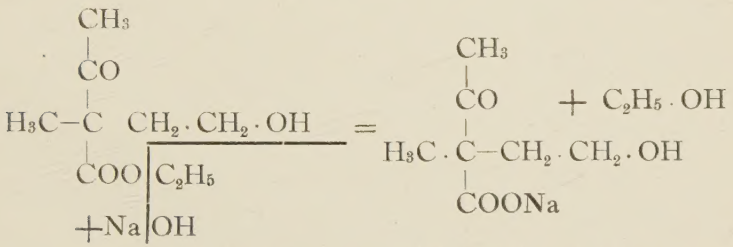
Nachdem also mit Sicherheit festgestellt ist, daß das „Säure-Lakton-Gemisch", welches erhalten worden war durch Verseifen des Methyloxäthylacetessigesters mit verdünnter Natronlauge, ein Gemisch von Acetylmethylbutyrolakton und γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäure darstellte und es auch verhältnismäßig leicht gelungen war, diese beiden zu trennen, ging ich daran, aus der γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäure noch andere Salze zu gewinnen; allein es gelang mir nicht, dieselben in reinem Zustand zu erhalten. Zwar wurde, wie oben erwähnt, ein Calciumsalz gewonnen, das im Calciumgehalt dem γ-oxy-α-acetylmethylbuttersaurem Calcium entsprach, aber bei dem Versuche, ein Baryum- und ein Magnesiumsalz herzustellen, trat während des Trocknens dieser Salze eine weitergehende Zersetzung ein. Zur Gewinnung des Baryumsalzes wurde das „Säure-Lakton-Gemisch" bei gewöhnlicher Temperatur mit aufgeschlämmtem Baryumkarbonat gesättigt und das Lakton mit Äther beseitigt. Die erhaltene klare Baryumsalzlösung wurde dann im Vakuum über Schwefelsäure verdunstet, wobei ein in Nädelchen kristallisierendes Salz zurückblieb, das bis zur Gewichtskonstanz ins Vakuum über Schwefelsäure gestellt wurde. Beim Behandeln einer Probe des getrockneten Salzes mit Wasser, löste es sich nicht mehr klar auf, sondern es blieb eine bedeutende Trübung zurück, die aus Baryumkarbonat bestand. Es hatte, wenigstens zum Teil, eine Zersetzung in folgendem Sinne stattgefunden:



Das saure Baryumkarbonat ging dann unter Kohlendioxydabgabe in das neutrale Salz über. Ganz entsprechend verhielt sich das Magnesiumsalz, welches nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz, beim Behandeln mit Wasser eine größere Menge basischen Karbonats lieferte.

Übersicht über die Verseifung mit verdünnten Alkalien.

Wie bereits in der Einleitung (Seite 13) erwähnt, gelingt es bei Anwendung von stark verdünnten Alkalien und unter guter Kühlung die Verseifung des γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäureesters so zu leiten, daß lediglich eine Verseifung in der Karbetoxylgruppe eintritt, im Sinne der Gleichung:



und daß die Abspaltung der Acetylgruppe verhindert wird. Die so erhaltene γ-Oxy-α-acetylmethylbuttersäure hat, ihrer Konstitution gemäß, großes Bestreben, in das entsprechende Lakton, das Acetylmethylbutyrolakton, überzugehen.